

CHEMIE  
IN EINZELDARSTELLUNGEN  
HERAUSGEGEBEN VON PROF. DR. JULIUS SCHMIDT  
XI. BAND

---

---

ORGANISCHE  
MOLEKÜLVERBINDUNGEN

Von

DR. PAUL PFEIFFER

o. Professor der Chemie  
an der Universität Bonn

Zweite, neubearbeitete Auflage

Mit 4 Figuren



STUTTGART  
VERLAG VON FERDINAND ENKE

1927



9.90

# CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNGEN

Herausgegeben von  
Professor Dr. JULIUS SCHMIDT  
IN STUTTGART

---

Xl. Band:  
ORGANISCHE  
MOLEKÜLVERBINDUNGEN

Von  
DR. PAUL PFEIFFER  
o. Professor der Chemie  
an der Universität Bonn

Zweite, neu bearbeitete Auflage

Mit 4 Figuren



STUTTGART  
VERLAG VON FERDINAND ENKE  
1927



# ORGANISCHE MOLEKÜLVERBINDUNGEN

Von

DR. PAUL PFEIFFER

o. Professor der Chemie  
an der Universität Bonn

Zweite, neu bearbeitete Auflage

Mit 4 Figuren



STUTTGART  
VERLAG VON FERDINAND ENKE  
1927

QD  
251  
P4

Das Uebersetzungsrecht für alle Sprachen wird vorbehalten

Copyright 1927 by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart

Seinen Freunden

Ernst Berl / Walther Dilthey  
Adolf Grün / Edmund Stiasny

in Erinnerung an die gemeinschaftlichen  
Züricher Jahre

gewidmet

vom Verfasser



## Vorwort zur ersten Auflage.

Mit vorliegendem Buche wird zum ersten Male der Versuch gemacht, eine übersichtliche Systematik der organischen Molekülverbindungen zu begründen. Ich glaube, daß mancher Leser erstaunt sein wird, welch' umfangreiches experimentelles Material auf diesem Gebiete bereits vorliegt, so daß eine systematische Ordnung desselben sicherlich gerechtfertigt erscheint.

Der Systematik der organischen Molekülverbindungen ist durchweg die Koordinationslehre Alfred Werners zugrunde gelegt worden, da nur sie die Möglichkeit bietet, das weitschichtige experimentelle Material nach einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen. Daß eine solche Ordnung heute noch nicht lückenlos möglich ist, und daß die Stellung, die manchen Molekülverbindungen im System zugewiesen wurde, nur eine provisorische sein kann, ist selbstverständlich. Ueberhaupt ist immer im Auge zu behalten, daß für labile Molekülverbindungen, und zu diesen gehört insbesondere der größte Teil der rein organischen Molekülverbindungen, nicht mit derselben Sicherheit Konstitutionsformeln aufgestellt werden können, wie es bei den Verbindungen erster Ordnung und den stabilen Molekülverbindungen, etwa den Metallammoniaksalzen oder den komplexen Doppelsalzen, möglich ist.

Sinngemäß sind zwei Hauptabschnitte gebildet worden, von denen der eine diejenigen Molekülverbindungen umfaßt, welche sich aus einer organischen und einer anorganischen Komponente zusammensetzen (anorganisch-organische Molekülverbindungen), der zweite aber die zahlreichen Molekülverbindungen behandelt, welche aus zwei organischen Bestandteilen bestehen (rein organische Molekülverbindungen). Abweichungen von dieser Anordnung waren nicht zu vermeiden, wenn man nicht in einzelnen Fällen analog gebaute Verbindungen auseinanderreißen wollte (vgl. z. B. Oxoniumsalze mit organischen Säuren, Verbindungen der Karbonsäuren untereinander usw.).

Während die anorganisch-organischen Molekülverbindungen fast vollständig aufgeführt werden konnten, war es unmöglich, alle rein organischen Molekülverbindungen zu sammeln. Viele von diesen sind nur gelegentlich beim Umkristallisieren organischer Substanzen aufgefunden worden und daher in der Literatur weit zerstreut. War es an sich schon

ausgeschlossen, sämtliche organische Arbeiten — etwa seit Liebigs Zeiten — daraufhin durchzusehen, ob in ihnen Molekülverbindungen mit Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol usw. erwähnt sind, so hat auch die Besprechung dieser Verbindungen tatsächlich wenig Wert, so lange sie nicht nach vergleichender Methodik untersucht sind.

Den beiden Hauptteilen des Buches geht ein Eingangskapitel voraus, das einen Abriß der Koordinationslehre gibt; dieser dürfte manchem Leser willkommen sein. Ein Schlußkapitel unterrichtet kurz über die Bedeutung der Molekülverbindungen für den Ablauf chemischer Reaktionen.

Großer Wert wurde vor allem auf möglichste Vollständigkeit und Zuverlässigkeit der Literaturangaben gelegt. Diese wurden alle mit den Originalstellen verglichen; bei ausländischen Autoren wurde jeweils die Stelle des deutschen Referatenorgans angegeben. Neue Arbeiten wurden berücksichtigt, soweit sie bis Mitte 1921 publiziert resp., bei Auslandsliteratur, referiert worden sind.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinem Assistenten, Herrn Dr. Heinrich Rheinboldt, der mir unermüdliche Hilfe bei der Erledigung der Korrekturen geleistet hat; ihm verdanke ich vor allem auch die Bearbeitung der beiden Register, die, wie wir hoffen, bei der Benutzung des Buches wertvolle Dienste leisten werden.

Karlsruhe, im November 1921.

Paul Pfeiffer.

---

## Vorwort zur zweiten Auflage.

In den wenigen Jahren, die seit dem Erscheinen der ersten Auflage des Buches verflossen sind, ist das Gebiet der organischen Molekülverbindungen, sowohl der anorganisch-organischen wie der rein organischen, mit solchem Erfolg bearbeitet worden, daß eine erhebliche Vermehrung der Seitenzahl nicht zu umgehen war und neue Kapitel sachgemäß eingeschoben werden mußten.

Nach wie vor wurde der Hauptwert darauf gelegt, die wichtigsten bisher isolierten organischen Molekülverbindungen systematisch zu ordnen und ihre gegenseitigen theoretischen Beziehungen klar zu stellen.

Bei dieser Systematik hat sich ausgezeichnet die Theorie der Lokalisation und der spezifischen Natur der Restaffinitäten bewährt, so daß diese Theorie noch folgerichtiger als bisher der Einteilung des großen experimentellen Materials zugrunde gelegt werden konnte. Dadurch ergab sich, namentlich bei den rein organischen Molekülverbindungen, eine Umgrup-

pierung mancher Verbindungsreihen. Es bleibt aber zu beachten, daß auf diesem konstitutionell nicht ganz einfachen Gebiet jede Systematik heute nur eine provisorische sein kann.

Mehr und mehr stellt sich in neuerer Zeit heraus, daß das Studium der organischen Molekülverbindungen berufen ist, manches Licht auf die Natur der Adsorptionsercheinungen, der Lösungsvorgänge, der enzymatischen Auf- und Abbaureaktionen, der Kristallstrukturen usw. zu werfen. Diese Gebiete stehen aber erst am Anfang ihrer Entwicklung, so daß sie nur andeutungsweise behandelt werden konnten.

Nicht unwillkommen wird es vielen Lesern sein, daß bei den rein organischen Molekülverbindungen in einem ersten Abschnitt ihr Nachweis und ihre Darstellung erörtert wird.

Ich möchte es auch an dieser Stelle nicht unterlassen, meiner Assistentin, Fräulein Dr. Olga Angern, für die große, unermüdliche Hilfe, die sie mir beim Lesen der Korrekturen, vor allem aber bei der Herstellung des Autoren- und Sachregisters geleistet hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Bonn, im Februar 1927.

Paul Pfeiffer.





# Inhaltsübersicht.

## I. Allgemeine Theorie der Molekülverbindungen.

	Seite
1. Valenzchemische Formulierung der anorganischen Molekülverbindungen . . . . .	1
2. Die Koordinationsformeln der anorganischen Molekülverbindungen . . . . .	6
3. Die Koordinationszahl . . . . .	12
4. Zur Theorie der organischen Molekülverbindungen . . . . .	15
a) Die Molekülverbindungen der Wasserstoffverbindungen der Elemente . . . . .	15
b) Die Molekülverbindungen der Alkohole und Phenole . . . . .	19
c) Die Molekülverbindungen der Amine . . . . .	22

## II. Anorganisch-organische Molekülverbindungen.

1. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil I; Allgemeine Theorie . . . . .	24
2. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil II; Verbindungen der Alkohole, Phenole und Aether . . . . .	38
a) Verbindungen der Alkohole und Phenole . . . . .	40
b) Verbindungen der Aether . . . . .	51
3. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil III; Verbindungen der Aldehyde und Ketone . . . . .	58
a) Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen . . . . .	58
b) Die Halochromieerscheinungen und ihre Gesetzmäßigkeiten . . . . .	66
1. Einfluß der Aethylenlücke auf die Farbe . . . . .	67
2. Einfluß der Kernsubstitution auf die Farbe . . . . .	68
3. Einfluß von Ringschlüssen auf die Farbe . . . . .	78
4. Einfluß der funktionellen Natur der CO-Verbindungen auf die Farbe . . . . .	80
5. Farbe und Basizität . . . . .	81
6. Farbe und Natur der Addenden . . . . .	83
c) Theorie der Halochromieerscheinungen . . . . .	85
d) Additionsprodukte der Aldehyde . . . . .	90
e) Additionsprodukte der Ketone . . . . .	91
1. Verbindungen aliphatischer Ketone . . . . .	91
2. Verbindungen alizyklischer Ketone . . . . .	92
3. Verbindungen aromatischer Ketone . . . . .	93
4. Verbindungen der Pyrone . . . . .	96
5. Verbindungen der Pyridone und der Benzalisoxazolone . . . . .	99
6. Verbindungen der Chinone . . . . .	100
7. Verbindungen der Fuchstone und Phtalide . . . . .	101

	Seite
4. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil IV; Verbindungen der Karbonsäuren und ihrer Derivate . . . . .	104
a) Verbindungen der Säurehalogenide und Säureanhydride . . . . .	105
b) Verbindungen der Ester . . . . .	107
c) Verbindungen der Säureamide . . . . .	112
d) Verbindungen der Karbonsäuren und ihrer Salze . . . . .	116
1. Verbindungen der Karbonsäuren mit anorganischen Säuren . . . . .	116
2. Verbindungen der Karbonsäuren mit anorganischen Salzen . . . . .	116
3. Verbindungen karbonsaurer Salze mit anorganischen Säuren . . . . .	117
4. Verbindungen karbonsaurer Salze mit anorganischen Salzen . . . . .	118
5. Verbindungen der Karbonsäuren untereinander (assoziierte Säureformen, Razemate, Choleinsäuren) . . . . .	121
6. Saure Salze der Karbonsäuren (Vereinigungen karbonsaurer Salze mit Karbonsäuren) . . . . .	125
7. Doppelsalze organischer Säuren . . . . .	129
8. Basische Salze der Karbonsäuren . . . . .	134
5. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil V; Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide . . . . .	136
a) Darstellung und Zusammensetzung der Neutralsalzverbindungen . . . . .	137
b) Konstitution der Neutralsalzverbindungen . . . . .	139
c) Die Verbindungen der Aminosäuren und Betaine mit Säuren . . . . .	142
d) Die Neutralsalzverbindungen in wäßriger Lösung . . . . .	143
e) Aussalzen der Aminosäuren . . . . .	148
f) Einfluß der Ionen auf die Löslichkeit der Aminosäuren. (Die Ionenreihen) . . . . .	149
1. Verhalten neutraler Aminosäuren gegen Neutralsalze . . . . .	149
2. Verhalten saurer Aminosäuren gegen Neutralsalze . . . . .	152
3. Schlußfolgerungen . . . . .	153
g) Anwendungen der Ergebnisse auf die Eiweißchemie . . . . .	153
6. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil VI; Verbindungen der Nitrokörper . . . . .	155
7. Affinitätsabsättigung am Schwefel, Selen und Tellur . . . . .	158
a) Additionsprodukte schwefelhaltiger Verbindungen . . . . .	158
1. Verbindungen der Thioäther . . . . .	159
2. Verbindungen der Thioketone . . . . .	165
3. Verbindungen der Thioamide . . . . .	166
b) Additionsprodukte selen- und tellurhaltiger Verbindungen . . . . .	169
8. Affinitätsabsättigung am Halogen . . . . .	170
a) Verbindungen aliphatischer Halogenide . . . . .	170
b) Verbindungen des Triphenylmethylchlorids und seiner Verwandten . . . . .	171
9. Affinitätsabsättigung am Stickstoff . . . . .	187
a) Verbindungen aromatischer Amine und Hydrazine . . . . .	187
b) Verbindungen der Imine . . . . .	188
c) Verbindungen der Nitrile . . . . .	192
d) Verbindungen der Azokörper . . . . .	194

	Seite
10. Affinitätsabsättigung am Phosphor, Arsen und Antimon . . . . .	199
a) Affinitätsabsättigung am Phosphor . . . . .	199
b) Affinitätsabsättigung am Arsen . . . . .	201
c) Affinitätsabsättigung am Antimon . . . . .	203
11. Affinitätsabsättigung am Bor und Aluminium . . . . .	203
a) Affinitätsabsättigung am Bor . . . . .	203
b) Affinitätsabsättigung am Aluminium . . . . .	204
12. Affinitätsabsättigung am Kohlenstoff . . . . .	204
a) Verbindungen der Kohlenwasserstoffe . . . . .	204
b) Kohlenoxydverbindungen . . . . .	213
c) Verbindungen der Karbylamine . . . . .	217
13. Affinitätsabsättigung am Zinn . . . . .	219
a) Die Koordinationszahl des Zinns . . . . .	220
b) Wechselnde Affinität der Nebenvalenzkräfte des Zinns . . . . .	223
c) Zur Theorie der Doppelsalze . . . . .	226
14. Innere Komplexverbindungen . . . . .	231
a) Innere Komplexsalze mehrwertiger Alkohole . . . . .	233
b) Innere Komplexsalze zweiwertiger Phenole . . . . .	234
c) Innere Komplexsalze der Oxyaldehyde und Oxyketone . . . . .	240
d) Innere Komplexsalze der Dikarbonsäuren . . . . .	247
e) Innere Komplexsalze der Oxy Säuren . . . . .	247
f) Innere Komplexsalze der Aminosäuren . . . . .	250
g) Innere Komplexsalze der Oxime . . . . .	254
h) Innere Komplexsalze der Imine, Amidine usw. . . . .	259
i) Innere Komplexsalze der Dipyrromethene und der Porphyrine . . . . .	262

### III. Rein organische Molekülverbindungen.

1. Nachweis, Darstellung und Eigenschaften der rein organischen Molekülverbindungen . . . . .	265
a) Nachweis kristallisierter organischer Molekülverbindungen . . . . .	265
b) Nachweis flüssiger organischer Molekülverbindungen . . . . .	268
c) Darstellung kristallisierter organischer Molekülverbindungen . . . . .	270
d) Allgemeine Eigenschaften der organischen Molekülverbindungen . . . . .	272
e) Systematik der rein organischen Molekülverbindungen . . . . .	273
2. Molekülverbindungen der Chinone und verwandter Verbindungen (Chinhydrone) . . . . .	274
a) Theorie der eigentlichen Chinhydrone . . . . .	275
b) Theorie der Chinhydrone chinonähnlicher Oxoverbindungen . . . . .	286
c) Uebersicht über die wichtigsten Chinhydrone . . . . .	290
1. Verbindungen der Chinone mit Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern . . . . .	290
2. Verbindungen der Chinone mit Phenolen . . . . .	291
3. Verbindungen der Chinone mit Aminen . . . . .	296
4. Verbindungen der Chinonimine mit Phenolen und Aminen . . . . .	297
5. Verbindungen der Chinonimoniumsalze mit Aminen (merichinoide Salze) . . . . .	298
6. Verbindungen halogenisierter Phtalsäureanhydride . . . . .	300
7. Verbindungen doppelt ungesättigter Ketone . . . . .	301
8. Chinhydrone spezieller Art . . . . .	302

	Seite
3. Molekülverbindungen der Aldehyde und Ketone . . . . .	303
a) Verbindungen der Aldehyde . . . . .	303
b) Verbindungen der Ketone . . . . .	305
4. Molekülverbindungen der Ester, Amide und Karbonsäuren	311
a) Verbindungen der Ester . . . . .	311
b) Verbindungen der Amide . . . . .	312
1. Zur Theorie des Gerbens und Färbens . . . . .	316
2. Zur Theorie der Eiweißkörper . . . . .	319
3. Arzneimittelkombinationen . . . . .	320
c) Verbindungen der Karbonsäuren . . . . .	323
5. Molekülverbindungen der Aether, Alkohole und Phenole .	325
a) Verbindungen der Aether . . . . .	325
b) Verbindungen der Alkohole . . . . .	327
c) Verbindungen der Phenole . . . . .	330
6. Molekülverbindungen der Nitrokörper . . . . .	335
a) Allgemeine Theorie . . . . .	336
b) Theorie der Verbindungen nitrierter Phenole (Komplexisomerie) . . .	341
c) Theorie der Verbindungen nitrierter Karbonsäuren (Komplextautomerie)	346
d) Die Farben der Verbindungen der Nitrokörper . . . . .	348
e) Die Schmelzpunkte der Verbindungen der Nitrokörper . . . . .	356
f) Uebersicht über die wichtigsten Verbindungen der Nitrokörper . . .	357
1. Verbindungen der Mononitrokörper . . . . .	358
2. Verbindungen der Dinitrokörper . . . . .	359
3. Verbindungen der Trinitrokörper . . . . .	361
4. Verbindungen der Tetranitrokörper und des Hexanitroäthans . . .	371
7. Molekülverbindungen sonstiger stickstoffhaltiger Verbindungen . . . . .	372
8. Molekülverbindungen der organischen Halogenide . . . . .	374
9. Molekülverbindungen der Kohlenwasserstoffe . . . . .	376
10. Bedeutung der organischen Molekülverbindungen für die Theorie der Adsorption, der Lösung und der Kristallstruktur . . . . .	378
a) Zur Theorie der Adsorption . . . . .	378
b) Zur Theorie der Lösungen . . . . .	382
c) Zur Kristallstruktur organischer Verbindungen . . . . .	385

#### IV. Ueber den Mechanismus chemischer Reaktionen.

1. Molekülverbindungen als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen . . . . .	387
a) Halogenisierungen . . . . .	387
b) Alkylierungen . . . . .	390
c) Ersatz von Halogenatomen . . . . .	391
d) Ersatz von Hydroxyl durch Halogen . . . . .	392
e) Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel . . . . .	393
f) Ueberführung von Säureanhydriden in Amide . . . . .	393
g) Bildung von Aluminium-, Zinn-, Zirkonium- und Thoriumderivaten der Alkohole und Phenole . . . . .	393

	Seite
h) Nitrierungen . . . . .	396
i) Sulfurierungen . . . . .	397
k) Bildung von Aminochinonen . . . . .	398
l) Kondensationsreaktionen . . . . .	399
m) Sonstige Reaktionen . . . . .	400
n) Waldensche Umkehrung. . . . .	401
2. Katalytische Reaktionen. . . . .	405
a) Katalysen durch Halogenide . . . . .	406
b) Katalysen durch Säuren. . . . .	411
c) Enzymatische Reaktionen . . . . .	412
Nachträge. . . . .	416
Berichtigungen . . . . .	419
Namenverzeichnis . . . . .	420
Sachregister . . . . .	434

## Abkürzungen.

A.	= Liebigs Annalen der Chemie.
Abd.	= Abderhaldens Biochemisches Handlexikon.
A. ch.	= Annales de Chimie et de Physique.
Am.	= American Chemical Journal.
Am. Soc.	= Journal of the American Chemical Society.
Ar.	= Archiv der Pharmazie.
Atti	= Atti della reale Accademi dei Lincei (Rendiconti).
B.	= Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Beilst.	= Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd.* X = Ergänzungsband X.
Bioch. Z.	= Biochemische Zeitschrift.
Bl.	= Bulletin de la Société Chimique de France.
B. phrm.	= Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft,
C.	= Chemisches Zentralblatt.
Chem. N.	= Chemical News.
Chem. Weekbl.	= Chemisch Weekblad.
Ch. Z.	= Chemiker-Zeitung.
C. r.	= Comptes rendues de l'Académie des Sciences.
D.R.P.	= Patentschrift des Deutschen Reiches.
G.	= Gazzetta Chimica Italiana.
H.	= (Hoppe-Seyler's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
Helv. chim. Act.	= Helvetica chimica Acta.
J.	= Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
M.	= Monatshefte für Chemie.
N. Ansch.	= Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.
Naturw.	= Die Naturwissenschaften.
P.	= Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.
P. Ch. S.	= Proceedings of the Chemical Society.
Pharm. Ztg.	= Pharmazeutische Zeitung.
Ph. Ch.	= Zeitschrift für physikalische Chemie.
R.	= Referatenbände der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Rec.	= Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Soc.	= Journal of the Chemical Society of London.
Wien. Akad.	= Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften.

- Z. = Zeitschrift für Chemie.  
Z. a. Ch. = Zeitschrift für Anorganische Chemie.  
Z. Ang. = Zeitschrift für Angewandte Chemie.  
Z. El. = Zeitschrift für Elektrochemie.  
Z. Kr. = Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie.  
Z. wiss. Phot. = Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie.

Bp. = Verpuffungstemperatur.

F. = Schmelzpunkt.

Kp. = Siedepunkt.

Zers. = Zersetzungspunkt.

<sup>I</sup> Me, <sup>II</sup> Me usw. = Hauptvalenzzahlen.

<sup>4</sup> Me, <sup>6</sup> Me usw. = Nebenvalenzzahlen.

---





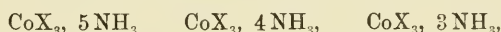


# I. Allgemeine Theorie der Molekülverbindungen<sup>1)</sup>.

Zur Ableitung der Konstitutions- und Konfigurationsformeln der Molekülverbindungen wollen wir uns in erster Linie auf das umfangreiche Tatsachenmaterial aus der Chemie der Metallammoniaksalze stützen. Die für diese Salze erhaltenen Formeln sollen dann sinngemäß auf die übrigen Molekülverbindungen, vor allem auf die der organischen Reihe, übertragen werden.

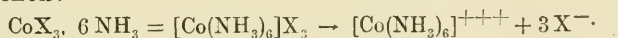
## 1. Valenzchemische Formulierung der anorganischen Molekülverbindungen.

Die Kobaltverbindungen (Kobalt(III)-verbindungen)  $\text{CoX}_3$ <sup>2)</sup> vermögen im Maximum sechs Moleküle Ammoniak zu addieren; es entstehen so die Hexamminsalze  $\text{CoX}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . Außer diesen ammoniakreichsten Verbindungen kennen wir noch die ammoniakärmeren Salze:



die man, je nach ihrem Ammoniakgehalt, als Pentammin-, Tetrammin- und Triamminverbindungen unterscheidet. Ueber ihre Eigenschaften sei folgendes mitgeteilt:

In den Hexamminsalzen haben alle drei negativen Reste X Ionencharakter. Wie aus dem chemischen Verhalten dieser Salze, aus dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht, zerfallen sie in wäßriger Lösung in ein komplexes positives Ion, gebildet aus dem Kobaltatom und den sechs Ammoniakmolekülen, und drei negative Ionen X. Diese Tatsache können wir folgendermaßen veranschaulichen:

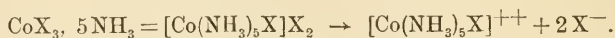


Entfernen wir nun aus den Hexamminsalzen ein Molekül Ammoniak, gehen also zu den Pentamminsalzen über, so konstatieren wir, daß mit dem Verlust eines Ammoniakmoleküls Funktionswechsel eines negativen

<sup>1)</sup> Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie [1923], Aufl. V. — Es ist im folgenden der Versuch gemacht worden, die Konstitution der Molekülverbindungen im engsten Anschluß an die reine Valenzlehre zu entwickeln; ferner ist versucht worden, die Koordinationslehre so zu erweitern, daß sie auch zur Behandlung der organischen Molekülverbindungen geeignet erscheint.

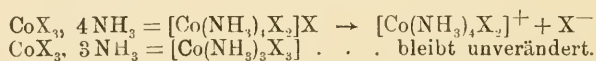
<sup>2)</sup> X = einwertiger, negativer Rest.

Restes verbunden ist. Während in den Hexamminsalzen alle drei negativen Reste X Ionencharakter haben, verhalten sich in den Pentamminsalzen nur noch zwei als Ionen; der dritte negative Rest hat seinen Ionencharakter eingebüßt. In wäßriger Lösung zerfallen also die Pentamminsalze in ein komplexes positives Ion, welches aus dem Kobaltatom, den fünf Ammoniakmolekülen und einem negativen Rest X zusammengesetzt ist, und in zwei negative Ionen X. In Formeln ausgedrückt haben wir jetzt:



An die Pentamminsalze schließen sich die Tetramminsalze, an diese die Triamminverbindungen an. Während nun in den Pentamminsalzen noch zwei negative Reste Ionencharakter haben, ist bei den Tetramminsalzen nur noch ein negativer Rest ionogen gebunden; bei den Triamminverbindungen schließlich befinden sich alle drei negativen Reste in fester Bindung, so daß keiner von ihnen in wäßriger Lösung primär als Ion abdissoziiert. Dementsprechend konstatieren wir, daß die Tetramminsalze in wäßriger Lösung ein komplexes positives Ion geben, gebildet aus einem Kobaltatom, vier Ammoniakmolekülen und zwei negativen Resten, während sich die Triamminverbindungen in Wasser primär unverändert als Neutralkomplexe auflösen, also überhaupt keine Ionen bilden <sup>1)</sup>.

Auch diese Tatsachen können wir leicht in Formeln ausdrücken:



Zusammenfassend haben wir folgendes: Damit in den Kobaltianen die drei negativen Reste Ionencharakter haben, müssen sechs Ammoniakmoleküle vorhanden sein; entfernen wir aus den Hexamminsalzen Ammoniakmoleküle, so tritt für jedes  $\text{NH}_3$ -Molekül Funktionswechsel eines negativen Restes ein, bis schließlich in den Triamminverbindungen indifferente Komplexe zurückbleiben.

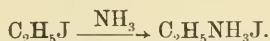
Es ist nun unsere Aufgabe, für alle diese Kobaltianke solche Konstitutionsformeln zu entwickeln, daß die hier mitgeteilten unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen scharf zum Ausdruck kommen.

Stellen wir uns auf den Boden der reinen Valenzlehre, so lassen sich zwei prinzipiell verschiedene Reihen von Konstitutionsbildern für die Kobaltianke entwerfen, die wir an Hand der Erfahrung prüfen wollen. Einerseits besteht die Möglichkeit, daß sich die Ammoniakmoleküle, ohne

---

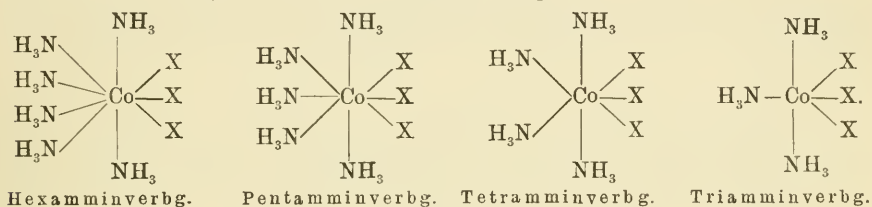
<sup>1)</sup> Allmählich nehmen in wäßriger Lösung auch bei den Pentammin-, Tetrammin- und Triamminverbindungen alle negativen Reste Ionencharakter an; hiermit ist aber eine chemische Umwandlung (Hydratisierung = Aquosalsbildung) verbunden, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

irgendwelche Atomverschiebungen zu bewirken, einfach an das Co-Atom des  $\text{CoX}_3$ -Moleküls addieren<sup>1)</sup>, andererseits wäre es denkbar, daß sich die  $\text{NH}_3$ -Moleküle zwischen das Kobaltatom und die negativen Reste X einschieben, entsprechend etwa dem Uebergang von Jodäthyl in Aethylammoniumjodid:



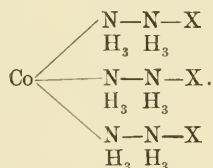
In beiden Fällen, bei den „Anlagerungs“- wie bei den „Einlagerungsformeln“, werden wir nicht ohne eine Erhöhung der normalen Valenzzahlen auskommen, die wir aber, unter Verzichtleistung auf die Anwendung von Doppelbindungen, so gering wie möglich bemessen wollen.

Die Anlagerungsformeln der Kobaltiake haben folgende Gestalt (N vierwertig, Co neun- bis sechswertig):

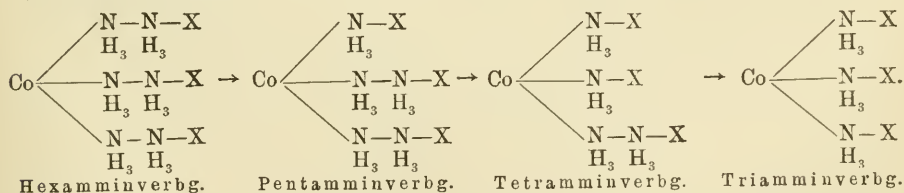


Diese einfachen Formeln lassen aber, wie man ohne weiteres sieht, den mit der Abgabe von  $\text{NH}_3$ -Molekülen verbundenen sprungweisen Funktionswechsel der negativen Reste ganz unerklärt; sie können also als Konstitutionssymbole der Kobaltiake nicht in Betracht kommen.

Das Gleiche gilt für die Einlagerungsformeln. Von den theoretisch möglichen Einlagerungsformeln der Hexamminsalze sei zunächst eine ganz symmetrisch gebaute Formel in Betracht gezogen (Co dreiwertig, N fünfwertig):



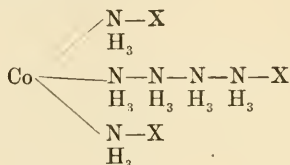
Aus ihr leiten sich für die niederen Kobaltiake, wenn wir die Abspaltung der einzelnen  $\text{NH}_3$ -Moleküle möglichst gleichartig vornehmen, die folgenden Formeln ab:



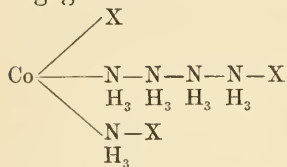
<sup>1)</sup> Eine Anlagerung von Ammoniak an die negativen Reste X ist ausgeschlossen, da letztere als Ionen frei von Ammoniak sind.

Auch diese Formelbilder geben uns keine Erklärung für die so wesentlichen Unterschiede im chemischen Verhalten der einzelnen Kobaltiake, da sie ja samt und sonders substituierte Ammoniumsalze darstellen. Eine andersartige Wegnahme von Ammoniak aus den Hexamminsalzen führt ebenfalls nicht zum Ziel.

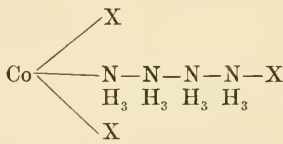
Jörgensen<sup>1)</sup> hat nun seiner Zeit für die Hexamminsalze die weniger symmetrisch gebaute Einlagerungsformel



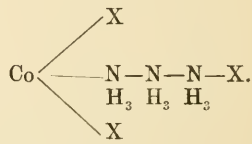
vorgeschlagen und für die niederen Kobaltiake die nachstehenden Symbole angegeben:



Pentamminverb. g.



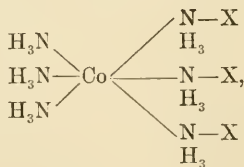
Tetramminverb. g.



Triamminverb. g.

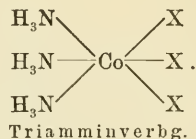
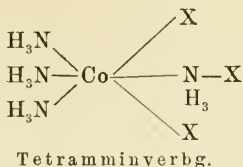
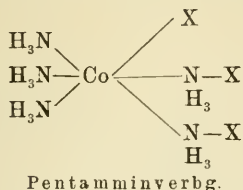
Diese Formeln bringen zwar gut zum Ausdruck, daß in den Hexamminsalzen drei, in den Pentamminsalzen zwei, in den Tetramminsalzen nur ein negativer Rest X Ionencharakter hat, daß aber bei den Triamminverbindungen überhaupt kein negativer Rest ionogene Eigenschaften besitzt, lassen auch diese Formeln unerklärt. Da, wie man sich leicht überzeugt, auch sonstige unsymmetrische Einlagerungsformeln bei der einen oder anderen Verbindungsreihe versagen, so kommen wir zu dem Resultat, daß weder die Anlagerungs- noch die Einlagerungsformeln geeignet sind, den experimentellen Tatsachenbestand zur Darstellung zu bringen.

Das gelingt aber weitgehend mit Formeln, die wir als Kombinationsformeln bezeichnen wollen, indem sie eine Art Verschmelzung der beiden bisher diskutierten Formeltypen darstellen. Nehmen wir an, daß in den Hexamminsalzen nur drei Moleküle Ammoniak angelagert, drei aber eingelagert sind, so erhalten wir das Formelbild:



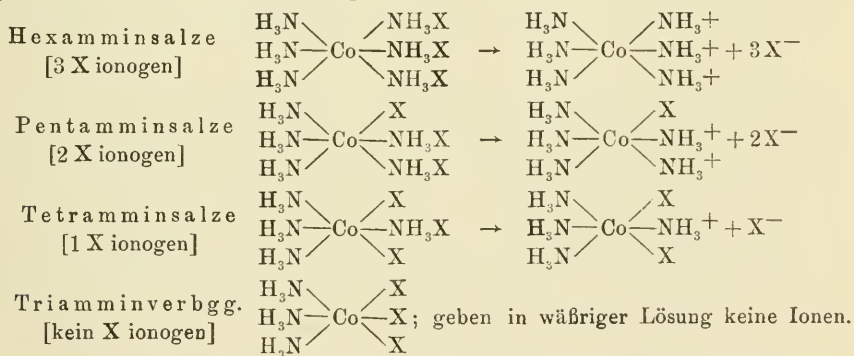
<sup>1)</sup> Siehe z. B. die Literaturangaben auf S. 297 des Artikels „Kobaltiake“ im Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters.

aus dem sich ohne weiteres die folgenden Schemata für die Pentammin-, Tetrammin- und Triamminverbindungen ergeben, indem wir systematisch die eingelagerten  $\text{NH}_3$ -Moleküle entfernen:



Diese Formeln, in denen Kobalt sechswertig, Stickstoff aber, je nachdem ob dieses Element einem angelagerten oder eingelagerten  $\text{NH}_3$ -Molekül angehört, vier- bzw. fünfwertig auftritt, lassen sich nun leicht so interpretieren, daß sie mit den Dissoziationsverhältnissen der Kobaltiake in voller Uebereinstimmung stehen.

Bei den Hexamminsalzen stehen alle drei negativen Reste in ammoniumsalzartiger Bindung; bei Wegnahme je eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls erleidet je ein negativer Rest einen Bindungswechsel, bis schließlich in den Triamminverbindungen sämtliche negativen Reste direkt am Kobalt sitzen. Machen wir nun die an sich plausible Voraussetzung, daß die ammoniumsalzartige Bindung eine ionogene ist, daß aber die an Kobalt gebundenen negativen Reste primär nicht in den Ionenzustand übergehen, so kommen, wie die folgende Tabelle zeigt, Theorie und experimentelle Erfahrung in ausgezeichnete Uebereinstimmung:

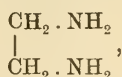


Nachdem wir so brauchbare Konstitutionsbilder für vier Reihen ammoniakalischer Kobaltsalze abgeleitet haben, fragt es sich, ob sich diese „Kombinationsformeln“ auch auf die zahlreichen sonstigen Metallammoniaksalze und verwandte Verbindungen übertragen lassen. Das ist in der Tat der Fall.

So kommen wir zu den Konstitutionsformeln einer großen Schar weiterer Verbindungen dadurch, daß wir uns in den obigen Formeln die Ammoniakmoleküle durch Aminmoleküle der verschiedensten Art oder



durch Wassermoleküle ersetzt denken. Von den Aminen spielt in der Metallammoniakchemie eine große Rolle das Aethylendiamin



welches zwei Molekülen Ammoniak äquivalent ist; seine Verbindungen zeichnen sich durch besonders große Stabilität aus. Als negative Reste können in den Kobaltiake nicht nur Cl-, Br-, J-Atome oder OH-, SCN-, NO<sub>2</sub>-, NO<sub>3</sub>-Reste usw. enthalten sein, sondern auch zweiwertige Radikale wie SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> usw., die zwei Resten X gleichzusetzen sind. Bei alledem ist dann noch zu berücksichtigen, daß in ein und demselben Molekül verschiedenartige Amine und auch verschiedenartige negative Reste vorhanden sein können<sup>1)</sup>.

Ganz analog zusammengesetzte Ammoniakverbindungen wie Kobalt geben auch Chrom, Iridium, Rhodium usw. Wir brauchen in den obigen Formeln der Kobaltiake nur das zentrale Kobaltatom durch ein Atom der eben genannten Metalle zu ersetzen, um sofort die „Kombinationsformeln“ entsprechender Chromiake, Iridiake usw. vor uns zu haben.

Daß auch die Ammoniak- und Aminverbindungen der übrigen Metallsalze, vor allem der Salze des zweiwertigen und vierwertigen Platins, in ihrer Konstitution weitgehend den Kobaltiake entsprechen, sei noch besonders betont.

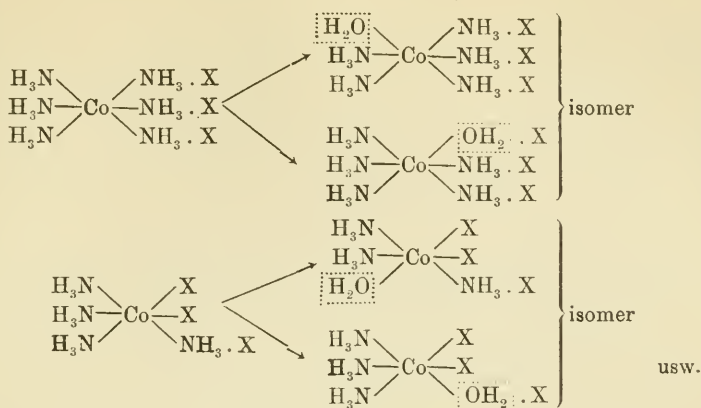
## 2. Die Koordinationsformeln der anorganischen Molekülverbindungen.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir uns im wesentlichen auf eine Diskussion der Dissoziationsverhältnisse der Metalliake beschränkt; wir wollen nun einige Tatsachen anderer Art kennen lernen, die uns dazu zwingen, die „Kombinationsformeln“ abzuändern und in die noch symmetrischer gebauten „Koordinationsformeln“ überzuführen.

Ein Blick auf die obigen Formeln der Ammoniakverbindungen der Kobaltsalze zeigt uns, daß sie im allgemeinen zwei verschiedene „Arten“ von Ammoniakmolekülen enthalten, angelagerte mit vierwertigem und eingelagerte mit fünfwertigem Stickstoff.

Dieser Unterschied in der Bindung der einzelnen Ammoniakmoleküle müßte sich chemisch vor allem darin äußern, daß eine Verbindung, die aus einem reinen Metallammoniaksalz durch Ersatz eines NH<sub>3</sub>-Moleküls durch ein Molekül anderer Art, z. B. ein Wassermolekül, entsteht, in zwei isomeren Formen auftritt, indem ja entweder ein angelagertes oder ein eingelagertes NH<sub>3</sub>-Molekül ausgetauscht werden kann:

<sup>1)</sup> Diese Tatsache gibt Anlaß zu interessanten Isomerieerscheinungen.



Solche und verwandte Isomerieerscheinungen sind aber noch nie beobachtet worden, weder in der Kobalt- noch in der Platin- und Chromreihe, obgleich Isomere anderer Art, die recht stabil zu sein pflegen, hier häufig genug auftreten.

Wir erhalten also das wichtige Resultat, daß bei den Metallalksalzen und verwandten Verbindungen keine Unterschiede in der Bindung der Addenden vorhanden sind, diese also gleichartig an das zentrale Metallatom gebunden sein müssen.

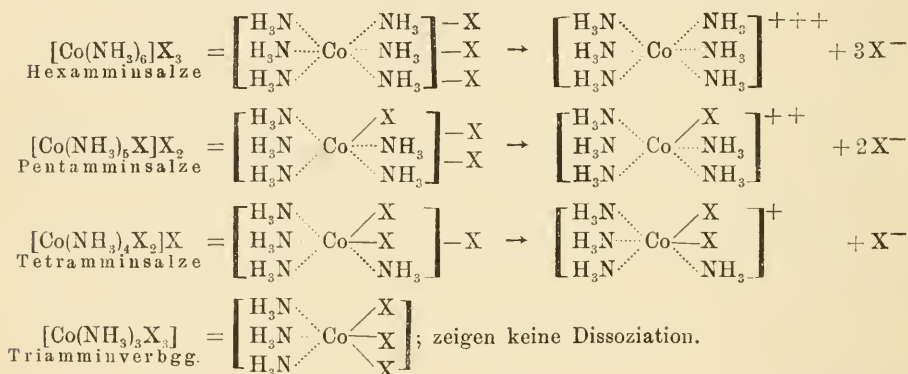
Modifizieren wir nun unsere bisherigen Konstitutionsformeln der Molekülverbindungen so, daß der experimentellen Forderung völlig gleichartiger Bindung der  $\text{NH}_3$ -Moleküle Genüge geleistet wird, so kommen wir von den Kombinationsformeln zu den Wernerschen „Koordinationsformeln“.

Werner erreicht die gleichartige Bindung der Ammoniakmoleküle in den Metallalken dadurch, daß er die vom Metallatom durch die eingeschobenen  $\text{NH}_3$ -Moleküle getrennten negativen Reste X nicht in die Bindungssphäre der Stickstoffatome setzt, sie vielmehr trotz der räumlichen Trennung vom Metallatom in valenzmäßiger Abhängigkeit von diesem beläßt. Sie gehören also nach wie vor zum Metallatom, befinden sich aber, da  $\text{NH}_3$ -Moleküle eingeschoben sind, in sog. „indirekter Bindung“. Diese Bindung erstreckt sich über die  $\text{NH}_3$ -Moleküle hinweg in eine zweite Sphäre; sie ist daher eine relativ lockere, wodurch sich die ionogene Natur der betreffenden negativen Reste erklärt. Indem nun so weder die „angelagerten“ noch die „eingelagerten“  $\text{NH}_3$ -Moleküle negative Reste tragen, wird ihre Bindung an das zentrale Metallatom eine durchaus gleichartige.

Werner nimmt weiterhin an, daß für die Bindung der  $\text{NH}_3$ -Moleküle an das Metallatom nicht die normalen Valenzkräfte (Hauptvalenzkräfte) in Betracht kommen, welche die Atome in den Verbindungen erster Ordnung ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$  usw.) miteinander verknüpfen,

sondern sog. „Nebervalenzkräfte“, welche, wie die Hauptvalenzkräfte von Atom zu Atom wirkend, maßgebend für den Aneinanderschluß selbständig existenzfähiger Moleküle zu Molekülen höherer Ordnung sind. Ebenso wie die Atome eine bestimmte maximale Zahl von Hauptvalenzkräften besitzen, so kommt ihnen nach Werner auch eine ganz bestimmte Zahl von Nebervalenzkräften zu, die z. B. für Kobalt, Chrom und Platin 6 beträgt.

Modifizieren wir jetzt die bisher angewandten Konstitutionsformeln der Kobaltiake unter Zugrundelegung der Begriffe „Indirekte Bindung“ und „Nebervalenzkraft“, indem wir dafür sorgen, daß die experimentell feststehenden Ionisationsverhältnisse auch weiterhin klar zum Ausdruck kommen, so erhalten wir die folgenden außerordentlich symmetrisch gebauten Symbole (die Nebervalenzkräfte sind durch Punktreihen angedeutet):



Diese Wernerschen Koordinationsformeln geben die Eigenschaften der Kobaltiake ausgezeichnet wieder; wir werden sie daher unseren weiteren Betrachtungen zugrunde legen. Sie dürfen aber — worauf schon Werner aufmerksam gemacht hat — nicht so aufgefaßt werden, als ob zwischen Haupt- und Nebervalenzkräften ein prinzipieller Unterschied bestehe. Das ist durchaus nicht der Fall, wie vor allen aus den späteren Betrachtungen über die Doppelsalze, die Ammoniumsalze usw. hervorgeht. Auch die neueren Kosselschen Anschauungen über die Natur der Valenzkräfte zeigen die weitgehende Uebereinstimmung beider Kraftarten. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ist es aber aus didaktischen Gründen zweckmäßig, im allgemeinen zwischen Haupt- und Nebervalenzkräften klar zu unterscheiden. Die ursprüngliche Form des Wernerschen Begriffs der indirekten Bindung ist wohl dahin abzuändern, daß die in zweiter Sphäre befindlichen (ionogen gebundenen) negativen Reste nicht nur in Affinitätsbeziehung zu dem zentralen Metallatom stehen, sondern von dem gesamten positiven Komplex gebunden werden, wobei es dahingestellt bleiben mag, welche Atome bzw. Atomgruppen affinitätsmäßig

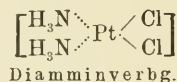
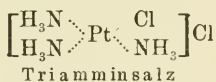
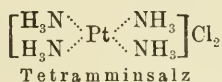


in erster Linie in Betracht kommen. Doch bleibt bei dieser veränderten Auffassung der „indirekten Bindung“ der wesentliche Inhalt der Koordinationsformeln erhalten.

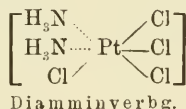
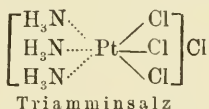
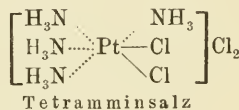
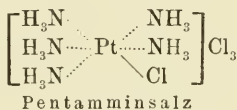
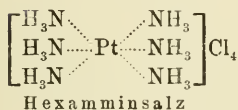
Entsprechende Koordinationsformeln lassen sich auch für die übrigen Metallammoniaksalze, für Aquosalze und Hydrate, dann aber auch für die verschiedenartigsten sonstigen Molekülverbindungen, wie für die Ammoniums Salze und die Doppelsalze ableiten.

Es seien hier zunächst die Formeln der Ammoniakverbindungen der Salze des zweiwertigen und vierwertigen Platins mitgeteilt, die ohne weiteres verständlich sind.

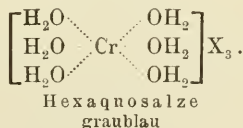
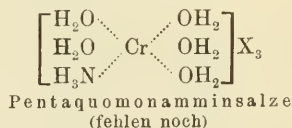
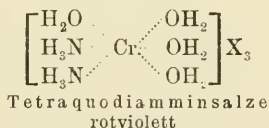
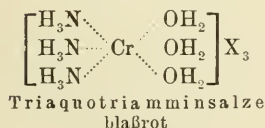
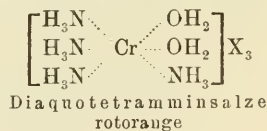
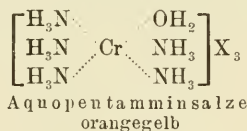
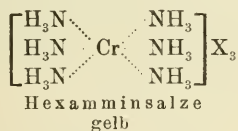
#### Verbindungen des zweiwertigen Platins:



#### Verbindungen des vierwertigen Platins:



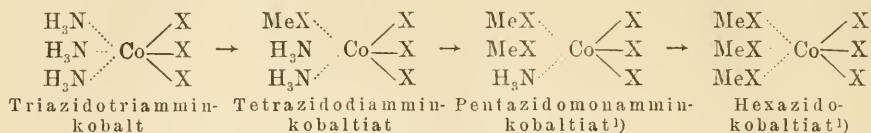
Dann sei hier die Uebergangsreihe von den Hexamminchromsalzen über die Aquoamminsalze zu den Chromsalzhydraten (Hexaquochromsalzen) angegeben, die uns aufs schönste die konstitutionelle Zusammengehörigkeit der Metallammoniaksalze und der Metallsalzhydrate zeigt <sup>1)</sup>:



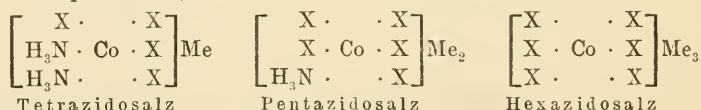
Von den Metallammoniaksalzen führt eine weitere wichtige Uebergangsreihe zu den komplexen Doppelsalzen. So kommen wir zu den

<sup>1)</sup> Die Metallionen sind also in wässriger Lösung in Wirklichkeit Metallhydratationen.

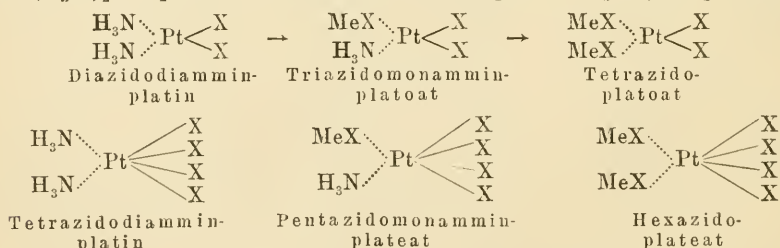
Doppelsalzen der Kobaltreihe, z. B. zum Kobaltizyankalium  $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$  und zum Kaliumkobaltnitrit  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$  dadurch, daß wir uns in der Triamminverbindung  $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{CoX}_3]$  ein  $\text{NH}_3$ -Molekül nach dem andern durch ein Metallsalzmolekül  $\text{MeX}$  ersetzt denken:



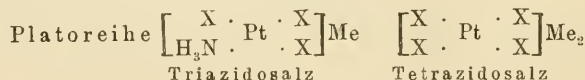
Diese Formeln der komplexen Doppelsalze bedürfen aber deshalb noch einer geringen Abänderung, weil in ihnen ein Unterschied in der Bindung der einzelnen negativen Reste X an das Zentralatom angenommen wird, der in Wirklichkeit nicht besteht. Wir müssen also annehmen, daß ein Affinitätsausgleich zwischen den Haupt- und Nebervalenzkräften stattfindet, womit gleichzeitig eine Loslösung der ionogenen Metallatome Me von ihren negativen Resten und ihre Bindung durch den gesamten negativen Komplex verknüpft ist. Wir erhalten so die folgenden Formeln, die in bester Uebereinstimmung mit den experimentell beobachteten Dissoziationsverhältnissen der Komplexsalze in wäßriger Lösung stehen (Dissoziation derselben in positive Metallionen Me und in negative Komplexionen):



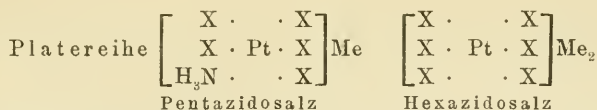
Für die Doppelsalze des zwei- und vierwertigen Platins lassen sich ganz entsprechende Formeln wie für die Doppelsalze des dreiwertigen Kobalts ableiten. Als Grundverbindungen sind hier das Diazidodiamminplatin  $(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtX}_2$  und das Tetrazidodiamminplatin  $(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtX}_4$  anzusehen:



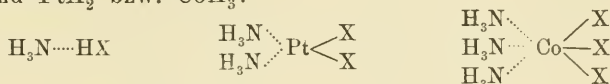
Lassen wir auch bei diesen Doppelsalzen wieder einen Affinitätsausgleich zwischen Haupt- und Nebervalenzkräften eintreten, so nehmen ihre Konstitutionsformeln die folgende endgültige Gestalt an:



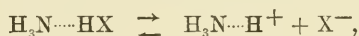
<sup>1)</sup> Diese Salze existieren noch nicht.



Den Metallammoniaksalzen sind nach Werner auch die Ammoniumsalze an die Seite zu stellen. Bei ihrer Bildung aus Ammoniak und Säure lagert sich das Ammoniakmolekül durch eine vom Stickstoffatom ausgehende Nebenvalenzkraft an das Wasserstoffatom des Säuremoleküls an, ganz in Analogie mit der Entstehung von  $(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtX}_2$  und  $(\text{H}_3\text{N})_3\text{CoX}_3$  aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{PtX}_2$  bzw.  $\text{CoX}_3$ :



Daß die Ammoniumsalze im Gegensatz zu den beiden letzteren Verbindungen in wäßriger Lösung weitgehend elektrolitisch dissoziiert sind:



findet seine einfache Erklärung in der Tatsache, daß schon die den Ammoniumsalzen zugrunde liegenden Säuren  $\text{HX}$  ausgesprochene Elektrolyte sind. Die ältere Theorie, nach der die Ammoniumsalze reine Valenzverbindungen

mit fünfwertigem Stickstoffatom sind,  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \cdots \text{N}^v \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{X} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ , vermag die Salznatur

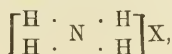
dieser Verbindungen nicht zu erklären.

Sehr einfach lassen sich auf Grund der Wernerschen Theorie die sog. „anormalen“ Ammoniumsalze deuten, also die Salze mit mehr als einem Molekül  $\text{NH}_3$  auf ein Äquivalent Säure. Es kommt ihnen die allgemeine Formel  $(\text{H}_3\text{N} \cdots)_n \text{HX}$  zu, indem das saure Wasserstoffatom des Säuremoleküls eine größere Zahl von Ammoniakmolekülen um sich gruppiert. Beispiele sind:



Diesen Verbindungen gegenüber versagt die ältere Ammoniumtheorie gänzlich.

Da bei den einfachen Ammoniumsalzen  $\text{NH}_4\text{X}$  kein Unterschied in der Bindung der vier Wasserstoffatome an das Stickstoffatom nachweisbar ist, so ist auch bei ihnen, wie bei den Doppelsalzen, ein Affinitätsausgleich zwischen Haupt- und Nebenvalenzkräften anzunehmen. Wir kommen so zu der ganz symmetrisch gebauten Ammoniumsalzformel:



in der der negative Rest  $\text{X}$  in Affinitätsbeziehung zum gesamten positiven Komplex steht. Die neueren Untersuchungen über die Stereochemie

alkylsubstituierter Ammoniumsalze bilden eine erhebliche Stütze für die Wernersche Ammoniumsalzformel.

Zum Schluß sei noch auf die von Werner getroffene, sehr zweckmäßige Einteilung der Molekülverbindungen in reine Anlagerungsverbindungen und Einlagerungsverbindungen hingewiesen.

Zu den reinen Anlagerungsverbindungen gehören, wie die folgenden Beispiele erkennen lassen, alle diejenigen Molekülverbindungen, bei denen sich die Komponenten so aneinander lagern, daß der ursprüngliche Charakter der Einzelmoleküle im wesentlichen erhalten bleibt:



Bei den Einlagerungsverbindungen sind die Moleküle der einen Art zwischen die Atome der Moleküle der zweiten Art eingeschoben. Hier ist also der Eingriff der Moleküle ineinander ein recht tiefer:



Von den organischen Molekülverbindungen gehört, wie wir sehen werden, die überwiegende Mehrzahl zu den reinen Anlagerungsverbindungen.

### 3. Die Koordinationszahl.

Betrachten wir die Zusammensetzung nahverwandter Molekülverbindungen mit gleichem Zentralatom, so fällt uns auf, daß in all diesen konstitutionell zusammengehörigen Verbindungen das Zentralatom mit ein und derselben Zahl von Atomen verknüpft ist. So ist in allen Kobalttiaken und komplexen Doppelsalzen der Kobaltreihe, ganz unabhängig von der Wertigkeit der komplexen Radikale, das Kobaltatom mit sechs Elementaratomen verbunden. Es war daher ein glücklicher Gedanke von Werner, für diese zahlenmäßige Uebereinstimmung im Aufbau zusammengehöriger Molekülverbindungen einen neuen Begriff, den der Koordinationszahl einzuführen.

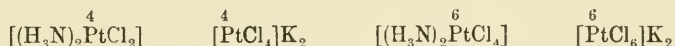
Wir verstehen unter der Koordinationszahl eines Elementaratoms in einer vorliegenden Molekülverbindung diejenige Zahl, die uns angibt, wieviele Atome mit ihm insgesamt, sei es durch Haupt-, sei es durch Nebenvalenzkräfte direkt verknüpft sind. Sie soll im folgenden stets durch arabische Ziffern oberhalb des Elementensymbols angedeutet werden.

Bei einer ganzen Reihe von Elementen scheint die Koordinationszahl eine konstante Zahl zu sein, die weder von der Valenzstufe dieser Elemente, noch von der Natur und Wertigkeit der koordinierten Atome ab-

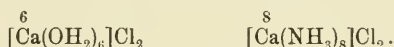


hängt. Das trifft zum Beispiel für Kobalt zu; seine geradezu zahllosen Komplexverbindungen ordnen sich zwanglos der Koordinationszahl 6 unter (siehe die Formeln in den vorhergehenden Abschnitten).

Bei anderen Elementen wiederum ist die Koordinationszahl für große Gruppen zusammengehöriger Verbindungen konstant, nimmt aber von Verbindungsgruppe zu Verbindungsgruppe verschiedene Werte an. Das gilt unter anderem für Platin, dessen Koordinationszahl je nach der Valenzstufe 4 bzw. 6 ist:

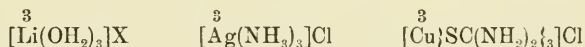


und für Kalzium, bei dem die Koordinationszahlen 6 und 8 auftreten:



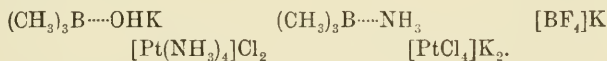
Besonders wichtige Koordinationszahlen sind die Zahlen 4 und 6; die Untersuchungen der letzten Jahre zeigen aber immer mehr, daß auch kleinere und größere Zahlen für den Aufbau der Molekülverbindungen von Bedeutung sind.

So besitzt Sauerstoff in den Hydraten und den meisten Säure- und Salzverbindungen der Alkohole und Aether (siehe weiter unten) die Koordinationszahl 3. Auch dem Lithium, dem Silber und dem einwertigen Kupfer kommt in zahlreichen Verbindungen die Koordinationszahl 3 zu, wie z. B. die Salze



zeigen.

Das wichtigste Element mit der Koordinationszahl 4 ist der Kohlenstoff; bei ihm fallen maximale Koordinationszahl und maximale Valenzzahl zusammen, wodurch sich nach Werner der relativ einfache strukturelle Aufbau der Kohlenstoffverbindungen erklärt. Daß auch Stickstoff die Koordinationszahl 4 besitzt, zeigt uns die Existenz der Ammoniumsalze  $[\text{NR}_4]\text{X}$ ; dem Stickstoff schließen sich vor allem noch Bor <sup>1)</sup> und das zweiwertige Platin an:

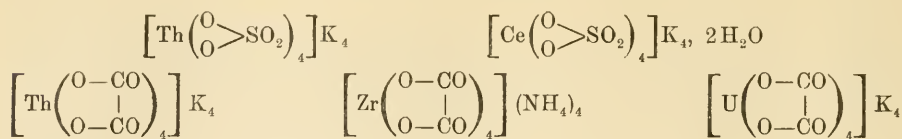


Die Koordinationszahl 6 findet sich bei tausenden von Molekülverbindungen der Elemente Kobalt, Chrom, Platin, Rhodium, Iridium, Silizium, Zinn usw.; die Koordinationszahl 8 ist für die Zentralatome der Verbindungen



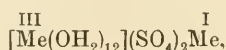
charakteristisch. Vielleicht müssen wir auch in den Sulfato- und Oxalatosalzen:

<sup>1)</sup> Koordinativ sechswertiges Bor haben wir vielleicht in der Borwolframsäure und der Bormolybdänsäure.



koordinativ achtwertige Zentralatome annehmen.

Die Koordinationszahl 12 schreiben wir den Alkali- und Erdalkalimetallen in einer Reihe quecksilberreicher Amalgame der Formel  $\text{MeHg}_{12}$  zu. Auch in den Alaunen sind vielleicht, entsprechend der allgemeinen Formel



koordinativ zwölfwertige Zentralatome enthalten.

Nun noch einige Angaben über den räumlichen Aufbau der Molekülverbindungen.

Ueber die Konfiguration der Verbindungen mit koordinativ dreiwertigem Zentralatom liegen noch keine experimentellen Untersuchungen vor.

Desto besser sind wir über die räumliche Lagerung bei den Verbindungen des allgemeinen Typus  $[\text{RA}_4]$  orientiert. Die vier Koordinationsstellen des Kohlenstoffs liegen in den Ecken eines Tetraeders, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom selbst befindet. Bewiesen wird diese Auffassung durch das Auftreten von optischer Aktivität bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Den Kohlenstoffverbindungen schließen sich in ihrer Konfiguration die Ammoniumsalze  $[\text{NR}_4]\text{X}$  und die komplexen Borverbindungen an, so daß die vier Koordinationsstellen des Stickstoffatoms und des Boratoms ebenfalls tetraedrisch gelagert sind. Hingegen müssen wir auf Grund der bisher bekannten Isomerieerscheinungen annehmen, daß die Molekülverbindungen des zweiwertigen Platins eine plane Konfiguration besitzen, indem die vier koordinierten Gruppen in einer Ebene um das Platinatom gruppiert sind<sup>1)</sup>.

Von den Molekülverbindungen koordinativ sechswertiger Metalle sind in ihrer Konfiguration die Kobalt-, Eisen-, Chrom-, Rhodium-, Iridium- und Platinverbindungen vollständig aufgeklärt. Bei ihnen allen sind nach dem Ergebnis der Untersuchung zahlreicher Isomerieerscheinungen (cis-trans-Isomerie, Asymmetrieisomerie) die sechs mit den Zentren koordinierten Atome oktaedrisch um diese gelagert.

Ueber die Konfiguration der Verbindungen mit koordinativ achtwertigem Zentralatom ist nichts mit Sicherheit bekannt. Nach den hier über die Konfiguration der Verbindungen mit den Komplexen  $\text{RA}_4$  und  $\text{RA}_6$  mitgeteilten Tatsachen ist aber aus Analogiegründen zu schließen,

<sup>1)</sup> Siehe hierzu H. Reihlen und K. Th. Nestle, A. 447, 211 [1926]; A. Grünberg, Z. a. Ch. 157, 299 [1926]; A. Hantzsch, B. 59, 2761 [1926].

daß bei den Verbindungen  $RA_8$  die Gruppen A in Würfecken um das Zentralatom R gelagert sind<sup>1)</sup>).

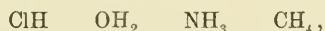
#### 4. Zur Theorie der organischen Molekülverbindungen.

Die Koordinationslehre der Molekülverbindungen geht in der klassischen, ihr von Werner gegebenen Fassung von der Voraussetzung aus (siehe die vorhergehenden Abschnitte), daß die Nebenvalenzkräfte, welche die Einzelmoleküle zu Komplexmolekülen aneinanderketten, ebenso wie die gewöhnlichen (Haupt-)Valenzkräfte von Atom zu Atom wirken, also streng lokalisiert sind. Diese Anschauung hat sich bei der großen Mehrzahl der anorganischen Verbindungen höherer Ordnung durchaus bewährt. Für uns erhebt sich nun die Frage, inwieweit das auch für die organischen Molekülverbindungen zutrifft, ob wir also die Werner'schen Anschauungen ohne weiteres auf die organische Chemie übertragen dürfen.

Der folgende Gedankengang, der uns zeigt, wie eng sich die organischen Molekülverbindungen an die anorganischen anschließen, ergibt die Lösung dieser Frage<sup>2)</sup>.

##### a) Die Molekülverbindungen der Wasserstoffverbindungen der Elemente.

Wir gehen bei unseren Betrachtungen von den Wasserstoffverbindungen des Chlors, Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs aus:



die ja auch zur Begründung der gewöhnlichen Valenzlehre dienen.

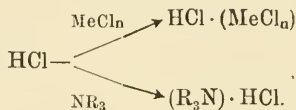
Besonders stark entwickelt ist die Additionsfähigkeit des Chlorwasserstoffs. Wir können an diese Wasserstoffverbindung die verschiedensten Metallsalze, wie auch Ammoniak, Amine, Alkohole usw. anlagern. Eine einfache Betrachtung zeigt uns nun, daß wir im Chlorwasserstoff sowohl am Chloratom wie auch am Wasserstoffatom Restaffinitäten (Nebenvalenzkräfte) zur Verfügung haben, die streng lokalisiert und ganz spezifischer Art sind, so daß je nach der Natur des Addenden bald Addition am Chloratom, bald Addition am Wasserstoffatom erfolgt. Die Metallsalze lagern sich an das Chloratom, Ammoniak und die Amine an das Wasserstoffatom des Chlorwasserstoffs an. Der Beweis liegt im folgenden:

<sup>1)</sup> Da die Kristalle ganz allgemein nach dem Typus der Molekülverbindungen aufgebaut sind, so ist es in dieser Hinsicht von Bedeutung, daß im Flußspatkristall jedes Ca-Atom die Koordinationszahl 8 besitzt und die Fluoratome in Würfecken um sich gruppiert (Nachweis durch Aufnahme des Laue-Diagramms).

<sup>2)</sup> Siehe hierzu P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 137, 275 [1924].

Lösen wir die Goldchlorwasserstoffsäure  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{ClH}$ , eine typische Metallsalzverbindung des Chlorwasserstoffs, in Wasser, so zerfällt sie in freie  $\text{H}^+$ -Ionen und die Komplexionen  $(\text{AuCl}_4)^-$ , ein Zeichen, daß in ihr das Goldchloridmolekül an das Chloratom des Chlorwasserstoffs gebunden ist, während das Wasserstoffatom in keiner direkten Beziehung zum Addenden steht. Gerade entgegengesetzt verhält sich die Ammoniakverbindung des Chlorwasserstoffs, also das Chlorammonium. Diese Verbindung gibt in wäßriger Lösung freie Chlorionen und die komplexen Ammoniumionen  $(\text{NH}_4)^+$ , so daß hier das Wasserstoffatom des Chlorwasserstoffs als Additionszentrum dient, während das Chloratom frei bleibt.

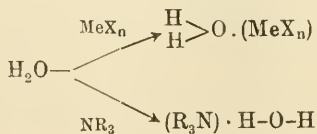
Da sich nun die Metallsalzverbindungen des Chlorwasserstoffs ganz allgemein der Goldchlorwasserstoffsäure, die Aminverbindungen des Chlorwasserstoffs aber dem Chlorammonium anschließen, so können wir für die Additionsreaktionen des Chlorwasserstoffs das folgende Schema aufstellen:



Die weitere Auflösung dieser Formeln zu den Wernerschen Koordinationsformeln haben wir schon weiter oben kennen gelernt; sie interessiert uns an dieser Stelle nicht.

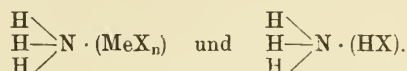
Dem Chlorwasserstoff stellt sich ganz das Wasser an die Seite. Auch bei ihm lassen sich zwei Additionszentren nachweisen, ein solches am Sauerstoff und ein zweites am Wasserstoff. Die Restaffinität am Sauerstoff kommt bei der Bildung von Metallsalzhydraten und Säurehydraten zur Geltung, wie sich aus der Tatsache schließen läßt, daß die Alkohole  $\text{ROH}$  und die Aether  $\text{R}_2\text{O}$  ganz entsprechende Additionsprodukte geben. Diese Restaffinität ist sehr stark ausgeprägt, sie gleicht durchaus der des Chlors im Chlorwasserstoff. Dagegen tritt die Additionsfähigkeit des Wasserstoffs zurück. Immerhin vermag er in lockerer Form Ammoniak und Amine anzulagern. Es entstehen so die nur in wäßriger Lösung existenzfähigen Ammoniumhydroxyde, deren elektrolytische Dissoziation in Ammoniumionen und Hydroxylionen uns zeigt, daß in ihnen in der Tat das Ammoniak- bzw. Aminmolekül an ein Wasserstoffatom des Wassers gebunden ist.

Das Additionsschema des Wassers nimmt also die Gestalt an:





Beim Ammoniak kennen wir bisher keine Additionsreaktionen, bei denen sich die Addenden an eins der drei Wasserstoffatome anlagern. Dagegen stellt sich das Stickstoffatom des Ammoniaks ganz dem Sauerstoffatom des Wassers und dem Chloratom des Chlorwasserstoffs an die Seite, indem es mit großer Energie Metallsalze wie Säuren addiert, entsprechend den Formeln:

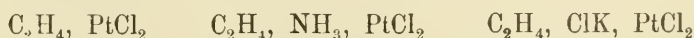


Der einfachste Beweis für die Annahme, daß in den Säure- und Metallsalzverbindungen des Ammoniaks der Addend am Stickstoffatom und nicht an einem der Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls sitzt, liegt in der Tatsache, daß sich die tertiären Amine  $\text{NR}_3$ , die am Stickstoff überhaupt keinen Wasserstoff mehr besitzen, in ihrem Verhalten gegen Säuren und Metallsalze ganz dem Ammoniak anschließen.

Beim Ammoniak ist also ebenfalls die Restaffinität (Nebervalenzkraft) scharf lokalisiert.

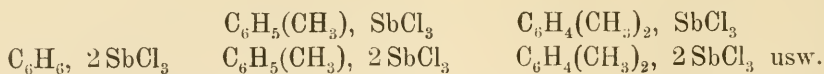
Wie wir sehen, nimmt die Stärke der Nebervalenzkraft des Wasserstoffatoms vom Chlorwasserstoff über das Wasser zum Ammoniak stark ab. Auch beim Methan  $\text{CH}_4$  ist sie, wie beim Ammoniak, geradezu gleich Null. Bei dieser Verbindung hat aber auch das Zentralatom keine merkliche Restaffinität mehr zur Verfügung, so daß das Methan weder mit Metallsalzen noch mit Säuren, Aminen usw. Molekülverbindungen gibt. Das Methan ist, wie auch die übrigen Grenzkohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , eine fast inerte Substanz, eine Tatsache, die uns die Einfachheit der Valenzchemie des Kohlenstoffs begreiflich macht <sup>1)</sup>.

Gehen wir nun von den Grenzkohlenwasserstoffen zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen und zwar zu denen der Aethylen- und Benzolreihe über, so treffen wir wieder auf charakteristische Additionsreaktionen. Diese Additionsfähigkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erstreckt sich auf Säuren und Metallsalze, ferner auf Chinone, chinonähnliche Substanzen und Nitrokörper. Molekülverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Säuren konnten zwar bisher nicht in reiner Form gefaßt werden; auf ihre Existenz weisen aber die charakteristischen Farbenreaktionen der Fulvene mit konzentrierter Schwefelsäure hin. Dagegen lassen sich zahlreiche Vereinigungen von Aethylenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen darstellen. Von diesen seien z. B. die Platosalzverbindungen des Aethylens:



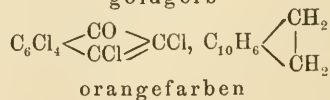
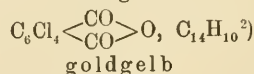
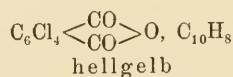
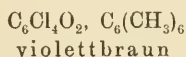
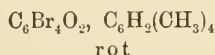
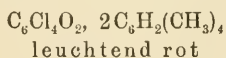
<sup>1)</sup> Ueber die Hydrate der Grenzkohlenwasserstoffe vergleiche die Angaben im speziellen Teil.

und die Antimonchloridverbindungen des Benzols und seiner Homologen:



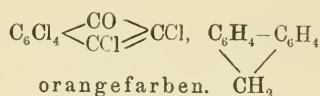
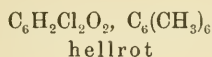
erwähnt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß in diesen Verbindungen die ungesättigten Kohlenstoffatome, die ja auch die Bildung rein valenzmäßig konstituierter Additionsprodukte (Chloride, Bromide usw.) veranlassen, die Additionszentren für die Säure- und Metallsalzmoleküle sind; dem Wasserstoff der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Additionsvermögen zuschreiben zu wollen, wäre, nach dem Verhalten der Grenzkohlenwasserstoffe zu schließen, verfehlt. Die nächstliegende Annahme wäre nun die, daß bei der Bildung der Molekülverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe an jeder Aethylenlücke, da sie zwei ungesättigte Kohlenstoffatome enthält, auch zwei Anlagerungszentren wirksam sind; das scheint aber nicht der Fall zu sein, denn die Zusammensetzung der Aethylenverbindungen der Platosalze zeigt uns, daß im allgemeinen ein Aethylenmolekül einem Ammoniakmolekül, bzw. einem Wassermolekül und einem Chlorwasserstoffmolekül äquivalent ist und nicht etwa zwei Molekülen dieser Verbindungen. Am einfachsten schreibt man daher den ungesättigten Kohlenstoffatomen eines Kohlenwasserstoffs ein gemeinsames (polyatomares) Affinitätsfeld zu, welches als einheitliches Ganzes vom Metallsalz abgesättigt wird.

Interessanter noch als diese Metallsalzverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind ihre Vereinigungen mit Chinonen und deren Verwandten <sup>1)</sup>. Diese rein organischen Molekülverbindungen, die sich meist durch tiefe Farben auszeichnen, lassen sich bis jetzt nur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und nicht mit offenen Aethylenverbindungen darstellen. Als chinoide Komponente haben wir in den bisher isolierten Verbindungen halogenisierte Benzochinone oder auch halogenisierte Phtalsäureanhydride und halogenisierte Indone. Erwähnt seien die folgenden:



<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 404, 1 [1914]; 412, 253 [1917]; P. Pfeiffer und Th. Böttler, B. 51, 1819 [1918]; P. Pfeiffer und E. Flater, B. 55, 413 [1922]; P. Pfeiffer, F. Goebel und O. Angern, A. 440, 241 [1925].

<sup>2)</sup>  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  = Anthrazen.



Daß in diesen Verbindungen nicht die aromatisch gebundenen Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffmoleküle als Bindestellen wirken, ergibt sich aus der Tatsache, daß sich Hexamethylbenzol, welches keinen aromatisch gebundenen Wasserstoff enthält, in seinem Additionsvermögen ganz den übrigen aromatischen Kohlenwasserstoffen anschließt. Es sind also die ungesättigten Ringkohlenstoffatome als Additionszentren anzusprechen, wie auch aus dem indifferenten Verhalten der hexahydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe hervorgeht.

Auch bei diesen „chinhydronartigen“ Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe müssen wir, wie bei den Metallsalzverbindungen der Aethylenkörper, die Annahme machen, daß die ungesättigten Kohlenstoffatome ein gemeinsames Affinitätsfeld geben, das durch die chinoiden Moleküle zur Absättigung kommt. Nur dann verstehen wir die Tatsache, daß das Molekularverhältnis der Komponenten der Kohlenwasserstoffchinhydrone ganz allgemein den einfachen Zahlenverhältnissen 1:1 und 1:2 entspricht (Chinon zu Kohlenwasserstoff), ganz unabhängig davon, wie viele ungesättigte Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoff besitzt.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die bisher über die Additionsprodukte des Chlorwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bekannt gewordenen Tatsachen ganz zwanglos zu der Annahme führen, daß in diesen einfachen Verbindungen lokalisierte, spezifisch wirkende Restaffinitäten vorhanden sind, und daß die Moleküle des Ammoniaks und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe je ein Additionszentrum und die des Chlorwasserstoffs und des Wassers je zwei, und zwar scharf unterscheidbare Additionszentren enthalten, für die ganz charakteristische Reagenzien existieren.

Wir wollen nun sehen, wie sich die Additionsreaktionen der Kohlenwasserstoffe gestalten, wenn wir in ihren Molekülen Wasserstoffatome durch die Reste OH des Wassers und  $\text{NH}_2$  des Ammoniaks ersetzen.

### b) Die Molekülverbindungen der Alkohole und Phenole.

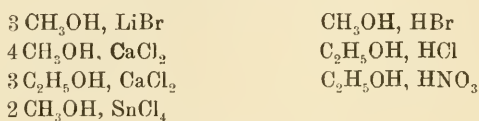
Da wir wissen, daß die Grenzkohlenwasserstoffe im allgemeinen keine Additionsreaktionen zeigen, daß aber im Gegensatz dazu Wasser zwei Additionszentren besitzt, ein solches am Sauerstoff und ein zweites am Wasserstoff, so ist (bei Annahme der Lokalisation der Restaffinitäten) zu erwarten, daß sich von den Alkoholen, ebenso wie vom Wasser, zwei Reihen von Additionsprodukten ableiten, indem sowohl der Hydroxylsauerstoff wie der Hydroxylwasserstoff Restaffinität besitzen wird. Diese Affinitäten lassen sich in der Tat nachweisen. Wir haben charakteristische

Reagenzien für die Restaffinität am Hydroxylsauerstoff, wie auch solche für die Restaffinität am Hydroxylwasserstoff.

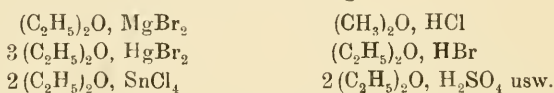
Genau wie der Sauerstoff des Wassers, so ist auch der Hydroxylsauerstoff der Alkohole das Additionszentrum für Metallsalze und Säuren. Beweisend für diese Ansicht ist die Tatsache, daß sich die Aether, die ja keinen Hydroxylwasserstoff mehr besitzen, in ihrem Verhalten gegen Metallsalze ganz den Alkoholen anschließen.

Von den Metallsalz- und Säureverbindungen der Alkohole und Aether seien hier nur einige wenige angeführt, da sie ohnehin noch ausführlich besprochen werden:

#### Alkoholverbindungen.



#### Aetherverbindungen.

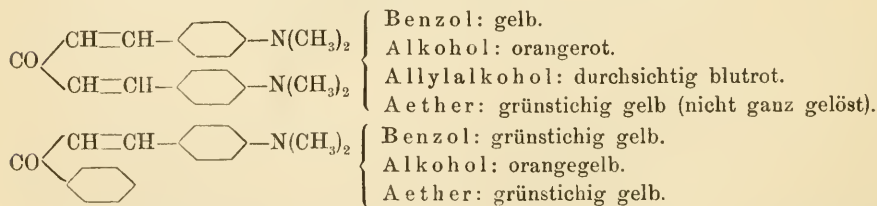


Molekülverbindungen, bei denen der Hydroxylwasserstoff die Komponenten miteinander verknüpft, sind in den tieffarbigten Lösungen enthalten, die gewisse aromatische Aminoketone, wie z. B. Tetramethyldiaminodibenzalazeton und Dimethylaminobenzalazetophenon:



mit Alkoholen, sowohl primären wie sekundären und tertiären geben. Die betreffenden Lösungsfarben, denen wir noch die Farben entsprechender ätherischer Lösungen beifügen wollen, seien hier auszugsweise mitgeteilt:

Lösungsfarben (0.01 g Substanz in etwa 2 ccm Flüssigkeit).

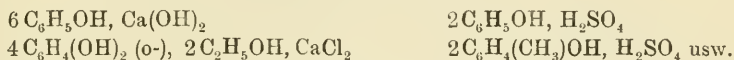


Die Tatsache, daß sich die Aminoketone tieffarbig in Alkoholen, aber mit normaler Farbe in Aether lösen, kann wohl nur so erklärt werden, daß in den alkoholischen Lösungen Molekülverbindungen der Aminoketone mit den Alkoholen enthalten sind, bei denen, ganz im Sinne unserer obigen Behauptung, der Hydroxylwasserstoff der Träger der hier wirksamen alkoholischen Restaffinität ist.



Während wir so in den Alkoholen zwei Additionsstellen nachweisen können, besitzen die Phenole drei solche Stellen, eine am Hydroxylsauerstoff, eine zweite am Hydroxylwasserstoff und eine dritte, die den Alkoholen fehlt, an den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen. Auch bei den Phenolen sind also die Nebervalenzkräfte lokalisiert und, wie wir sehen werden, ganz spezifischer Art.

Es wird sicherlich keinen Widerspruch erregen, wenn wir in den Metallsalz- und Säureverbindungen der Phenole

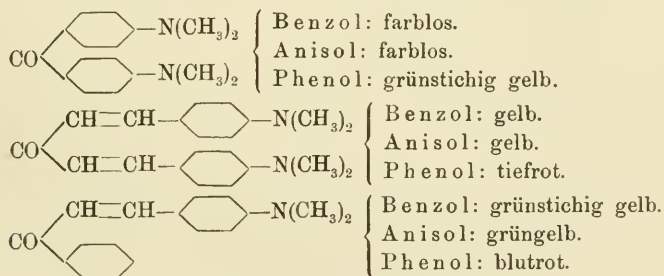


den Addenden an den Hydroxylsauerstoff binden, in Analogie mit den Formeln der entsprechenden Verbindungen des Wassers und der Alkohole. Ein Vergleich der Alkohole und der Phenole in bezug auf ihr Additionsvermögen für Metallsalze und Säuren zeigt uns, daß die Affinitätswirkungen des Phenolsauerstoffs weit geringer als die des Alkoholsauerstoffs sind, wohl dadurch bedingt, daß der ungesättigte Benzolkern einen relativ großen Betrag des Affinitätsinhalts des Hydroxylsauerstoffs für sich beansprucht. Ist diese Annahme richtig, so sollte sich der Hydroxylwasserstoff der Phenole durch besonders große Restaffinität auszeichnen. Mit dieser Folgerung stimmen die Tatsachen gut überein.

Besonders schön läßt sich die Restaffinität des Hydroxylwasserstoffs in den Phenolen mit Hilfe von Aminoketonen nachweisen, die zwar mit Phenolen, aber nicht mit Phenoläthern, denen ja der Hydroxylwasserstoff fehlt, ganz charakteristische Farbenreaktionen geben, welche die der Alkohole an Farbtiefe noch weit übertreffen.

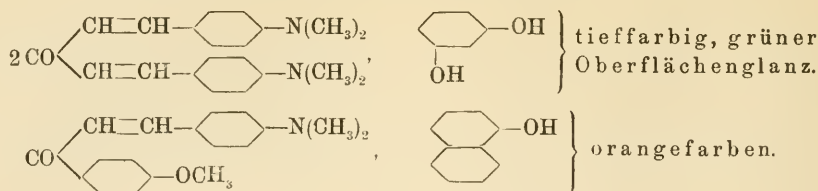
Daß diese Farbenreaktionen, von denen einige in nachstehender Tabelle mitgeteilt seien, wirklich durch Anlagerung der Phenole an die Aminoketone bedingt sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß sich eine Anzahl solcher Additionsprodukte in gut kristallisierter Form isolieren läßt.

Farbenreaktionen (0,01 g Substanz in 2 ccm Flüssigkeit).



Isolierte Verbindungen.





Ein drittes Additionszentrum besitzen die Phenole, wie schon oben erwähnt, an den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen, welche nach meiner Auffassung verantwortlich für die Bildung der echten Chinhydrone zu machen sind<sup>1)</sup>. Diese Additionsprodukte der Phenole an chinoiden Substanzen entsprechen in ihrem ganzen chemischen Charakter so weitgehend den oben erwähnten Kohlenwasserstoffchinhydronen, daß (bisher wenigstens) kein Grund vorliegt, hier zwei verschiedene Körperklassen annehmen zu sollen. Da nun bei den Kohlenwasserstoffchinhydronen die Verknüpfung der Komponenten durch die Ringkohlenstoffatome des benzoiden Anteils feststeht, so müssen wir die gleiche Annahme auch für die Phenolchinhydrone machen.

### c) Die Molekülverbindungen der Amine.

Wenn wir berücksichtigen, daß die Grenzkohlenwasserstoffe kein Anlagerungsvermögen zeigen, daß aber Ammoniak ein Additionszentrum am Stickstoff besitzt, so müssen wir erwarten, daß die aliphatischen Amine ebenfalls am Stickstoff und nur am Stickstoff addieren werden. Die bisherigen Erfahrungen stehen mit dieser Folgerung im Einklang. Die Amine geben geradezu zahllose Additionsprodukte mit Metallsalzen und Säuren, die ganz den Verbindungen des Ammoniaks mit diesen Reagenzien, also den Metallammoniaksalzen und den Ammoniumsalzen entsprechen; in ihnen ist also zweifellos der Addend an den Aminstickstoff gebunden. Molekülverbindungen aliphatischer Amine, in denen eine Anlagerung an den Aminwasserstoff anzunehmen wäre, kennen wir nicht; auch beim Ammoniak fehlen ja solche Verbindungen.

Mannigfaltiger sind die Additionsprodukte aromatischer Amine; zunächst einmal existieren auch bei den aromatischen Aminen Verbindungen mit Metallsalzen und Säuren; in diesen ist, wie bei den entsprechenden Verbindungen aliphatischer Amine, der Addend an den Aminstickstoff gebunden. Bei den aromatischen Aminen zeigt aber auch, im Gegensatz zum Verhalten des Ammoniaks und der aliphatischen Amine, der Aminwasserstoff Additionsvermögen. In dieser Beziehung stellen sich die aromatischen Amine ganz den Phenolen an die Seite; sie

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **404**, 1 [1914]; **412**, 253 [1917]; vgl. aber St. Goldschmidt und Fr. Christmann, B. **57**, 711 [1924].

geben nämlich wie die Phenole mit aromatischen Aminoketonen mehr oder weniger tieffarbige Lösungen, in denen farbige Solvate enthalten sein müssen. Daß in diesen Solvaten die Addenden an den Aminwasserstoff und nicht etwa an den Aminstickstoff gebunden sind, ergibt sich daraus, daß zwar die Lösungen in Anilin und Monomethylanilin relativ tieffarbig sind, nicht aber die Lösungen in Dimethylanilin; die letzteren unterscheiden sich in ihrer Farbe nur wenig von den Lösungen in Benzol:

Lösungsfarben (0,01 g Substanz in 2 ccm Flüssigkeit).

$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	Benzol: gelb (Ablauf hellgrün gelb).
	Anilin: orangerot (Ablauf rotorange).
	Methylanilin: rotorange (Ablauf orange).
	Dimethylanilin: tiefgelb (Ablauf grün gelb).
$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Benzol: grünst. gelb (Ablauf grünst. gelb).
	Anilin: orange (Ablauf gelb).
	Methylanilin: gelborange (Ablauf gelb).
	Dimethylanilin: gelb (Ablauf tief grün gelb).

Als ein drittes Additionszentrum spezifischer Art haben wir bei den aromatischen Aminen noch die ungesättigten Ringkohlenstoffatome, die maßgebend für die Bildung der farbigen Verbindungen der Amine mit Chinonen (und Nitrokörpern) sind. Da diese Verbindungen ganz den Phenolverbindungen der Chinone entsprechen, so ist es nicht notwendig, auf sie näher einzugehen.

Diese kurzen Erörterungen lassen klar erkennen, daß die anorganischen und organischen Molekülverbindungen eine einzige große Gruppe von Verbindungen bilden, deren Konstitutionsverhältnisse ganz einheitlich aufgefaßt werden müssen. Ueberall bewähren sich auf diesem Gebiete die Wernerschen Anschauungen. Beim Zusammenschluß von Einzelmolekülen zu Komplexmolekülen haben wir es mit der Wirkung von Affinitätskräften (Nebenvalenzkräften) zu tun, die im allgemeinen lokalisiert sind, wobei aber zu beachten ist, daß nicht nur von Atomen, sondern auch von Atomgruppen (im Grenzfall von ganzen Molekülen) wirksame Affinitätsfelder ausstrahlen können<sup>1)</sup>.

Bei der nun folgenden speziellen Besprechung der organischen Molekülverbindungen werden wir noch auf manche weitere Fragen der Konstitutionslehre dieser Verbindungen näher einzugehen haben.

<sup>1)</sup> Ein Unterschied zwischen den anorganischen und den rein organischen Molekülverbindungen besteht darin, daß bei letzteren die Koordinationszahl im allgemeinen keine Rolle spielt; das Molekularverhältnis ist bei den rein organischen Molekülverbindungen meist das denkbar einfachste (1:1 und 1:2); zu den wenigen organischen Molekülverbindungen mit Koordinationszentren gehören nach Rheinboldt die Verbindungen der Choleinsäurereihe (siehe später).



## II. Anorganisch-organische Molekülverbindungen.

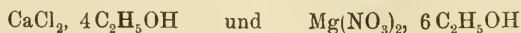
In diesem Teil des Buches sollen alle diejenigen Verbindungen höherer Ordnung besprochen werden, die außer einer organischen eine anorganische Komponente enthalten. Die anorganische Komponente besteht fast immer aus einer Säure oder einem Salz; die freien Elemente, wie Schwefel, Chlor, Brom, Jod usw. beteiligen sich weit seltener am Aufbau organischer Molekülverbindungen. Als organische Komponente haben wir die verschiedenartigsten Substanzen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aether, Aldehyde, Ketone, Säuren, Amine, Phosphine und andere mehr. Zwei große Gruppen hierhergehöriger Verbindungen sollen aber im folgenden nicht besprochen werden: die Säure- und die Salzverbindungen der Amine. Die Säureverbindungen der Amine sind als substituierte Ammoniumsalze zur Genüge bekannt; die Verbindungen der Amine mit Metallsalzen gehören zur großen Gruppe der Metallammoniumsalze, die schon mehrfach eine zweckentsprechende Darstellung gefunden hat. Jedoch werden wir diese, in ihrer Struktur völlig aufgeklärten Substanzen gelegentlich zur Lösung konstitutioneller Fragen heranziehen.

Wir beginnen mit der Besprechung der sehr zahlreichen, ausgezeichnet untersuchten Additionsprodukte sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, also der Additionsprodukte von Alkoholen, Phenolen, Aethern, Aldehyden, Ketonen und Säuren.

### 1. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil I.

#### Allgemeine Theorie.

Die älteste Beobachtung über Molekülverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen ist im Jahre 1829 von Th. Graham <sup>1)</sup> gemacht worden. Graham fand, daß einige wasserfreie Salze ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) die Fähigkeit haben, sich in Alkohol zu lösen, und daß beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen Alkoholverbindungen der Salze auskristallisieren, die den Hydraten an die Seite zu stellen sind. Diese Verbindungen wurden 1849 von A. Chodnew <sup>2)</sup> näher untersucht, der auf Grund seiner Analysen für die Alkoholverbindungen des Kalziumchlorids und Magnesiumnitrats die Formeln

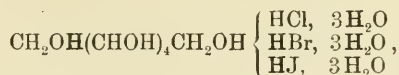


<sup>1)</sup> Th. Graham, P. 15, 150 [1829].

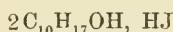
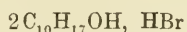
<sup>2)</sup> A. Chodnew, A. 71, 241 [1849].

aufstellte, von denen aber die erstere nach J. B. Heindl<sup>1)</sup> und B. Menschutkin<sup>2)</sup> in  $\text{CaCl}_2$ ,  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  umzuändern ist.

1854 beschrieb Robiquet<sup>3)</sup> die Alkoholverbindung  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{SnCl}_4$ , 1864 Nicklès<sup>4)</sup> die Aetherverbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{HTlCl}_4$ . Bouchardat<sup>5)</sup> stellte im Jahre 1872 die interessanten Sorbitsalze



Schützenberger<sup>6)</sup> 1873 das Hydroperbromid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{HBr}_3$ , Friedel<sup>7)</sup> im Jahre 1875 das einfache „Oxoniumsalz“  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  dar<sup>8)</sup>; A. Baeyer und E. Fischer<sup>9)</sup> machten uns 1874 mit Salzen des Fluoreszeins und Orzinphtaleins, Wallach<sup>10)</sup> 1885 mit den gut kristallisierten Borneolsalzen



bekannt, usw.

Im allgemeinen sind aber diese und zahlreiche weitere Verbindungen nur gelegentlich bei der Durchführung rein organischer Arbeiten aufgefunden und daher theoretisch wenig gewürdigt worden.

Für die systematische Durchforschung des großen Gebiets der Molekülverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen waren besonders drei Arbeiten von grundlegender Bedeutung, die kurz nacheinander erschienen und die Richtlinien der späteren Untersuchungen festlegten.

Die erste dieser Arbeiten verdanken wir Collie und Tickle<sup>11)</sup>. Diese beiden Autoren zeigten 1899, daß sich mit ein und derselben Sauerstoffverbindung, dem Dimethylpyron, die verschiedenartigsten Säuren, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  vereinigen lassen. Sie erkannten scharf die Beziehungen der neuen Verbindungen zu den Ammoniumsalzen und gaben eine Erklärung ihrer Konstitution auf rein valenzmäßiger Grundlage<sup>12)</sup>.

<sup>1)</sup> J. B. Heindl, M. 2, 200 [1882].

<sup>2)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, II, 1715.

<sup>3)</sup> E. Robiquet, J. 1854, 560.

<sup>4)</sup> F. J. J. Nicklès, J. 1864, 252.

<sup>5)</sup> G. Bouchardat, A. ch. (4) 27, 168 [1872]; C. 1872, 246.

<sup>6)</sup> P. Schützenberger, Bl. 19, 8 [1873] (er formulierte die Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_3$ ).

<sup>7)</sup> Ch. Friedel, Bl. 24, 160, 241 [1875]; B. S, 642, 777 [1875]; C. 1875, 421, 500, 593.

<sup>8)</sup> Siehe auch das Kampferhydrojodid von A. Fleischer u. A. Kekulé, B. 6, 936 [1873].

<sup>9)</sup> E. Fischer, B. 7, 1213 [1874]; A. Baeyer, A. 183, 27, 68 [1876].

<sup>10)</sup> O. Wallach, A. 230, 226 [1885].

<sup>11)</sup> J. N. Collie u. Th. Tickle, Soc. 75, 710 [1899]; C. 1899, II, 185, 370.

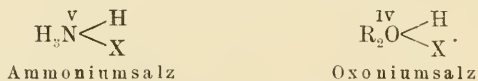
<sup>12)</sup> Naquet wies schon 1864 (C. r. 58, 381, 675) darauf hin, daß Sauerstoff vierwertig auftreten kann.

Auf möglichst breite Basis wurden die Versuche von Collie und Tickle durch Baeyer und Villiger <sup>1)</sup> gestellt. Nach ihren von 1901 ab erschienenen Arbeiten ist der Sauerstoff in allen Formen, in denen er in organischen Verbindungen vorkommt, zur Säureanlagerung befähigt <sup>2)</sup>. Wesentlich für die Isolierung der „Oxoniumsalze“ ist vor allem eine geschickte Auswahl der Säuren; am besten eignen sich „Komplexsäuren“, wie  $\text{FeCy}_6\text{H}_4$ ,  $\text{FeCy}_6\text{H}_3$ ,  $\text{CoCy}_6\text{H}_3$ ,  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$ ,  $\text{PO}_6(\text{MoO}_3)_{12}\text{H}_7$  usw. Nach anfänglichem Schwanken zwischen einer koordinations-theoretischen und einer rein valenzmäßigen Auffassung der Oxoniumsalze entschieden sich Baeyer und Villiger in ihrer dritten Abhandlung (1902) <sup>3)</sup>, in Uebereinstimmung mit Collie und Tickle, für die valenzmäßige.

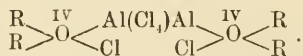
Die dritte grundlegende Arbeit auf diesem Gebiet rührt von A. Werner <sup>4)</sup> her (1902), der, sich ganz auf den Boden seiner koordinations-theoretischen Anschauungen stellend, zeigte, daß die Säureverbindungen der sauerstoffhaltigen Substanzen nah verwandt mit den entsprechenden Salzverbindungen sind und in engster konstitutioneller Beziehung zu den rein anorganischen Molekülverbindungen stehen.

Schon in der ersten Zeit der planmäßigen Untersuchung organischer Molekülverbindungen macht sich also ein scharfer Gegensatz in der theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse bemerkbar.

Nach der Collie-Tickleschen rein valenzmäßigen Auffassung enthalten die Säureadditionsprodukte sauerstoffhaltiger Substanzen, von ihnen Oxoniumsalze genannt, in gleicher Weise vierwertigen Sauerstoff wie die Ammoniumsalze fünfwertigen Stickstoff. Wir haben so die Parallele:



Diese Theorie vom vierwertigen Sauerstoff mußte sich ohne weiteres auf die entsprechenden Metallsalzverbindungen anwenden lassen. In der Tat nahm bald darauf (1902) Kohler <sup>5)</sup> an, daß die Aluminiumchloridverbindung des Aethers:  $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  oxoniumsalzartig konstituiert sei, entsprechend der Formel (Aluminiumchlorid bimolekular aufgefaßt):



<sup>1)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **34**, 2679, 3612 [1901].

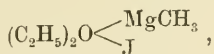
<sup>2)</sup> Ueber das Vorhandensein von Molekülverbindungen bzw. ihren Ionen in den Lösungen des Chlorwasserstoffs in sauerstoffhaltigen Verbindungen siehe vor allem O. Sackur, B. **35**, 1245 [1902], dort auch ältere Literatur.

<sup>3)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 1201 [1902].

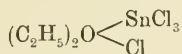
<sup>4)</sup> A. Werner, A. **322**, 296 [1902].

<sup>5)</sup> E. P. Kohler, Am. **27**, 241 [1902]; C. **1902**, I, 1291; C. **1900**, II, 1261.

Auch Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> zogen diese Schlußfolgerung, indem sie der Verbindung von Aether und Methylmagnesiumjodid die Formel

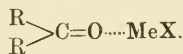
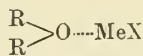
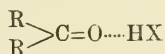
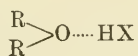


und der Verbindung aus Zinntetrachlorid und Aether<sup>2)</sup> die Formel



gaben.

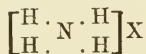
Nach der koordinations-theoretischen Ansicht von Werner (1902) kommt die Bildung organischer Salz- und Säureverbindungen, in Analogie zu der Bildung rein anorganischer Molekülverbindungen, so zustande, daß sich das Sauerstoffatom der organischen Komponente nebenvaleanzartig an das Wasserstoff- bzw. Metallatom der anorganischen Komponente bindet, gemäß nachstehenden Formeln, die für kompliziertere Fälle sinngemäß zu erweitern sind:



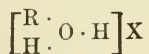
Nach Werner bleibt also die Hauptvalenzzahl der einzelnen Elemente beim Zusammentritt der Einzelmoleküle zu Molekularkomplexen unverändert.

Der Wernerschen Theorie haben sich in der Folgezeit vor allem A. Hantzsch, K. A. Hofmann und P. Pfeiffer angeschlossen.

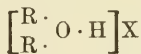
Von A. Hantzsch<sup>3)</sup> ist dann in neuerer Zeit für diejenigen Säureadditionsprodukte der Alkohole, Aether, Ketone usw., die einen ausgesprochenen Salzcharakter haben<sup>4)</sup>, eine etwas abgeänderte koordinative Formulierung vorgeschlagen worden, welche insbesondere die Salznatur der Verbindungen klar hervortreten läßt. In Analogie zu der weiter oben erörterten Wernerschen Ammoniumsalzformel:



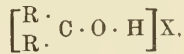
erhalten die „Oxoniumsalze“ die Formeln:



Alkoholsalze



Aethersalze



Ketonsalze

<sup>1)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 1201 [1902].

<sup>2)</sup> Die Autoren haben versehentlich eine falsche empirische Formel benutzt; das Aetherat enthält in Wirklichkeit auf ein Molekül Zinntetrachlorid zwei Moleküle Aether.

<sup>3)</sup> A. Hantzsch, B. **55**, 953 [1922], siehe hierzu auch F. Straus, J. pr. [2] **103**, 1 [1921]; P. Pfeiffer, A. **441**, 233 [1925];

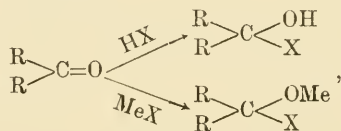
<sup>4)</sup> Das ist nach ihm nicht bei allen der Fall.



nach denen die Säurewasserstoffatome — wie bei der „rein additiven“ Formulierung — an den Sauerstoff der Alkohole, Aether, Ketone usw. gebunden sind, die negativen Reste X aber nicht im in Affinitätsbeziehung zu dem Säurewasserstoff allein, sondern zu dem gesamten positiven Rest stehen.

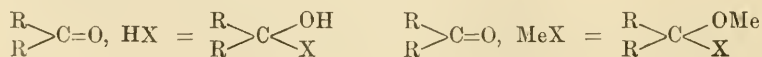
Bevor nun gezeigt wird, daß nur die koordinations-theoretische Auffassung eine einheitliche Formulierung der zahlreichen organischen Oxoniumsalze und Metallsalzverbindungen, und ihre Verknüpfung mit rein anorganischen Molekülverbindungen gestattet, müssen wir die Vorfrage erörtern, inwieweit wir eigentlich berechtigt sind, die Verbindungen der Alkohole und Aether mit einfach gebundenem Sauerstoff und die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit doppelt gebundenem Sauerstoff zu ein und derselben Verbindungsklasse zu rechnen. Ferner bedarf auch die Frage der näheren Prüfung, ob eigentlich die Metallsalz- und die Säureverbindungen organischer Substanzen konstitutionell zusammen gehören.

Die Frage nach der etwaigen Sonderstellung der Molekülverbindungen der Aldehyde und Ketone muß deshalb aufgeworfen werden, weil es sich bei ihnen möglicherweise um die valenzmäßige Absättigung der Carbonyllücke  $>C=O$  handeln könnte:



ein Umstand, der bei den Aether- und Alkoholverbindungen naturgemäß wegfällt.

Es soll hier nicht bestritten werden, daß in Spezialfällen in der Tat eine Aufhebung der  $>C=O$  Lücke durch Aufnahme eines Metallsalz- oder Säuremoleküls stattfinden kann, aber es liegt kein Grund vor, der uns zwingt, einen prinzipiellen Gegensatz zwischen den Verbindungen der Aether und Alkohole einerseits und der Ketone und Aldehyde andererseits anzunehmen. Dazu ist die Uebereinstimmung im chemischen Verhalten und in der Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen eine zu große. Die Additionsprodukte der Aldehyde und Ketone zeichnen sich ebenso durch leichte Zersetzlichkeit aus wie die Verbindungen der Alkohole und Aether; durch Wasser findet in allen Fällen weitgehende oder fast vollständige Aufspaltung in die Komponenten statt. Dazu kommt vor allem, daß, wie wir weiter unten sehen werden, die Zusammensetzung der Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und Aldehyde in zahlreichen Fällen nicht mit den Formeln



in Uebereinstimmung steht. Wir kennen eine ganze Reihe von Verbindungen, in denen das Molekularverhältnis der Komponenten 1:2 bzw. 2:1 oder noch komplizierter ist, so daß wir um die Annahme, daß typische Molekülverbindungen vorliegen, gar nicht herumkommen.

Im einzelnen sei erwähnt, daß Kohler<sup>1)</sup> schon 1902 die weitgehende Analogie zwischen den Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Aether und mit Säurechloriden betont und daher im Gegensatz zu Gustavson<sup>2)</sup> die „Aufrichtung des Sauerstoffs“ in den Säurechloridverbindungen abgelehnt hat. Auch Baeyer und Villiger<sup>3)</sup> sprechen sich in ihrer ersten Mitteilung über Oxoniumsalze gegen die Absättigung der Karbonyllücke aus; für sie ist vor allem die Tatsache maßgebend, daß in zahlreichen Fällen die Molekülverbindungen der Ketone und Aldehyde tiefer farbig als ihre Komponenten sind; diese Farbvertiefung erscheint ihnen aber ganz unerklärlich, wenn durch die Additionsreaktion die chromophore  $>C=O$  Gruppe aufgehoben wird<sup>4)</sup>.

An der übereinstimmenden Konstitution der Metallsalz- und Säureverbindungen sauerstoffhaltiger Substanzen ist selten gezweifelt worden. Ein direkter Beweis für die Zusammengehörigkeit beider Körperklassen hat sich bei den Verbindungen ungesättigter Ketone erbringen lassen; diese zeichnen sich durch ganz charakteristische Absorptionsspektren aus, so daß sie gut miteinander verglichen werden können.

Kurt H. Meyer<sup>5)</sup> unterzog die Metallsalz- und Säureverbindungen chinoider Substanzen einer vergleichend spektroskopischen Untersuchung. Er fand, daß sich die Absorptionsspektren der Verbindungen des Fuchsons und Benzaurins mit Zinntetrachlorid einerseits und Schwefelsäure andererseits fast zur Deckung bringen lassen, so daß die gleiche Konstitution der Salz- und Säureverbindungen in diesem Falle wenigstens exakt bewiesen ist.

P. Pfeiffer<sup>6)</sup> und seine Mitarbeiter haben dann später, in guter Uebereinstimmung mit dem Ergebnis der Meyer'schen Arbeit, gezeigt, daß die subjektiven Farben der Verbindungen ungesättigter Ketone mit Zinntetrachlorid weitgehend mit den Farben entsprechender Schwefelsäure- und Ueberchlorsäureverbindungen übereinstimmen und, wie die nachstehende Tabelle zeigt, auch den gleichen Farbgesetzen wie letztere folgen:

<sup>1)</sup> E. P. Kohler, Am. 27, 241 [1902]; C. 1902, I, 1292.

<sup>2)</sup> G. Gustavson, J. pr. [2] 37, 109 [1888]; siehe auch H. Kronberg, J. pr. [2] 61, 494 [1900].

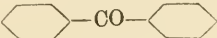
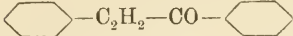
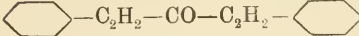
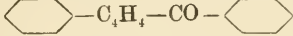

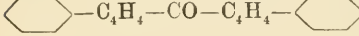
<sup>3)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. 34, 2679 [1901].

<sup>4)</sup> Siehe hierzu aber die Auffassung von M. Gomberg, A. 376, 133 [1910], und die Arbeit von F. Straus, A. 415, 232 [1918].

<sup>5)</sup> Kurt H. Meyer, B. 41, 2568 [1908].

<sup>6)</sup> P. Pfeiffer, A. 412, 280 [1917].

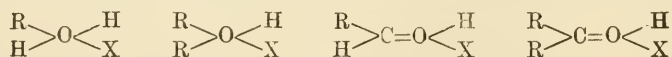
0.01 g Subst., 2 ccm Eisessig,  $\frac{1}{2}$  ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\frac{1}{2}$  ccm 60 %ige Ueberschlorsäure.

	$\text{SnCl}_4$ -Verbg. pulv.	$\text{HClO}_4$ -haltige Lösung	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltige Lösung
	farblos	farblos	farblos
	gelb	grüngelb	grüngelb
	orange gelb	orangest. gelb	orange gelb
	orangefarben	gelborange	gelborange
	rotorange	satt blutrot	satt blutrot
	schwarz	undurchsichtig violettstichig rot	undurchsichtig violettstichig rot

Einen etwas abweichenden Standpunkt nimmt in letzter Zeit A. Hantzsch<sup>1)</sup> ein, der die salzartigen Säureverbindungen und die  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen der Ketone auf Grund von Absorptionsmessungen als konstitutionell verschiedenartig ansehen möchte. Diese Verschiedenartigkeit liegt aber nur darin, daß die ersteren salzartig, die letzteren nicht salzartig konstituiert sind. In dem für die Systematik wesentlichen Punkte, in der Bindung des H-Atoms des Säuremoleküls und des Sn-Atoms des  $\text{SnCl}_4$ -Moleküls an den Carbonylsauerstoff, ist auch nach Hantzsch kein Unterschied zwischen beiden Verbindungsklassen vorhanden.

Wir wollen uns also auch weiterhin auf den Standpunkt stellen, daß Säure- und Metallsalzverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen konstitutionell zusammengehören, und nun die wesentliche Frage zu entscheiden versuchen, ob eine valenzmäßige oder eine koordinations-theoretische Schreibweise dieser Molekülverbindungen vorzuziehen ist. Hierbei wollen wir zunächst einige Tatsachen über ihre empirische Zusammensetzung kennenlernen; wir werden sehen, daß sie sich mit der Collie-Tickleschen Theorie vom vierwertigen Sauerstoff nicht in Uebereinstimmung bringen lassen.

Nach den Collie-Tickleschen Formeln der Oxoniumsalze

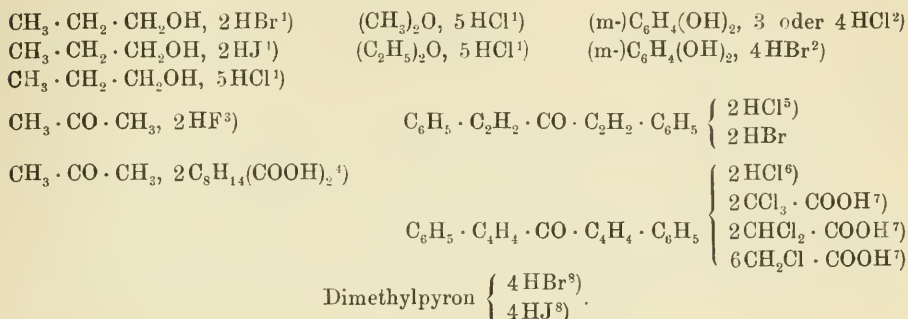


sollte bei diesen Verbindungen auf ein Molekül Alkohol, Aether, Aldehyd oder Keton im allgemeinen ein Äquivalent einer Säure kommen. Das ist aber bei zahlreichen Salzen nicht der Fall. So kennen wir eine ganze Reihe von Oxoniumsalzen, die auf ein Sauerstoffatom mehr als ein Äqui-

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 55, 953 [1922].

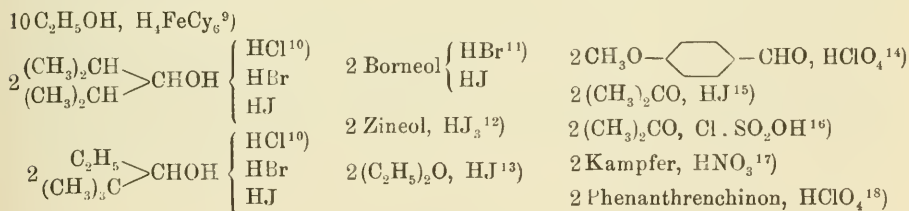


valent Säure enthalten. Es sind sogar Verbindungen mit fünf und sechs Säuremolekülen isoliert worden:



Mit der Annahme von vierwertigem Sauerstoff kommt man in diesen Fällen nicht aus. In der Tat nimmt Mc Intosh, der zahlreiche „anomale“ Salze dargestellt hat, den Sauerstoff sechs- und noch höherwertig an. Dadurch verliert aber die Oxoniumsalztheorie von Collie und Tickle sehr an Durchsichtigkeit. Noch schwieriger ist mit dieser Theorie die Tatsache zu vereinigen, daß viele Säure- und Salzverbindungen bekannt sind, die, gerade umgekehrt, mehr sauerstoffhaltige Moleküle enthalten, als theoretisch zulässig ist. Einige Verbindungen dieser Art seien hier zusammengestellt:

#### Säureverbindungen.



<sup>1)</sup> E. H. Archibald u. D. Mc Intosh, Soc. 85, 919 [1904]; C. 1904, II, 300, 585.

<sup>2)</sup> O. Maass u. Mc Intosh, Am. Soc. 33, 70 [1911]; C. 1911, I, 648. <sup>3)</sup> Fr.

Landolph, Bl. 40, 302 [1883]; C. 1883, 294. <sup>4)</sup> W. J. Pope, Z. Kr. 28, 128 [1897];

Chem. N. 74, 288 [1896]; C. 1897, I, 104. <sup>5)</sup> J. Thiele u. Fr. Straus, B. 36, 2375

[1903]; D. Vorländer u. E. Mumme, B. 36, 1473; Fr. Straus, B. 37, 3277

[1904]. <sup>6)</sup> D. Vorländer u. E. Mumme, l. c. <sup>7)</sup> H. Stobbe u. R. Haertel,

A. 370, 99 [1909]. <sup>8)</sup> D. Mc Intosh, Am. Soc. 32, 542 [1910]; C. 1910, I, 1724.

<sup>9)</sup> D. Mc Intosh, Am. Soc. 30, 1097 [1908]; C. 1908, II, 937. <sup>10)</sup> A. Faworski, J. pr.

[2] 88, 480 [1913]. <sup>11)</sup> O. Wallach, A. 230, 229 [1885]. <sup>12)</sup> Fromm u. Fluck,

A. 405, 179 [1914]. <sup>13)</sup> Messinger u. Engels, B. 21, 327 [1888]. <sup>14)</sup> K. A. Hof-

mann, R. Roth, K. Höbold u. A. Metzler, B. 43, 2624 [1910]. <sup>15)</sup> Archibald

u. Mc Intosh, Soc. 85, 919 [1904]; C. 1904, II, 300, 335. <sup>16)</sup> Mc. Intosh, Am.

Soc. 27, 1013 [1905]; C. 1905, II, 960. <sup>17)</sup> Schukow u. Kassatkin, C. 1909, I, 1760.

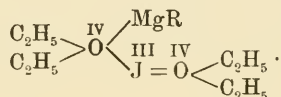
<sup>18)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher, B. 43, 178 [1910].

2 Pyron, $\text{HAuCl}_4^{1)}$	2 Dimethylchromon, $\text{HCl}$ , $2 \text{H}_2\text{O}^3)$
3 Pyron, $\text{HAuCl}_4^{1)}$	2 Dimethylchromon, $\text{HAuCl}_4$ , $\text{H}_2\text{O}^3)$
3 Pyron, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{1)}$	2 Dimethylpyron, $\text{HBr}_3^4)$
	2 Dimethylpyron, $\text{CBr}_3 \cdot \text{COOH}^5)$
4 Pyron, $\text{H}_2\text{PtCl}_6^{2)}$	2 Tetramethylpyron, $\text{HJ}_3^6)$

Salzverbindungen.

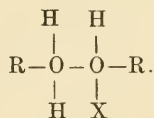
3 $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{LiBr}^7)$	6 $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{MgBr}_2^{10)}$	6 $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{MgJ}_2^{10)}$
4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , $\text{LiJ}^8)$	6 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , $\text{MgBr}_2^{10)}$	6 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , $\text{MgJ}_2^{10)}$
4 $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{CaCl}_2^9)$	6 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , $\text{MgBr}_2^{10)}$	4 $(\text{CH}_2)_3\text{COH}$ , $\text{MgJ}_2^{11)}$
2 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , $\text{MgRJ}^{12)}$	2 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , $\text{CuSO}_4$ , $2 \text{H}_2\text{O}^{14)}$	3 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , $\text{CaCl}_2^{15)}$
3 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , $\text{HgBr}_2^{13)}$	3 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{14)}$	3 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ , $\text{MgBr}_2^{16)}$
	3 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{14)}$	6 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , $\text{MgJ}_2^{16)}$
	3 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{14)}$	6 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ , $\text{MgJ}_2^{16)}$ usw.

Nur dadurch, daß wir die Collie-Ticklesche Theorie durch besondere Hilfhypothesen, die mit ihr in keinem inneren Zusammenhang stehen, erweitern, können wir solche Molekularadditionen rein valenzmäßig formulieren. So macht Tschelinzew (1906)<sup>17)</sup> für seine Verbindungen  $\text{MgRJ}$ , 2  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  die Annahme, daß außer dem Sauerstoffatom auch noch dem Jodatom eine erhöhte Wertigkeit zukommt:



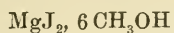
Die beiden Aethermoleküle sind also nach ihm ganz verschiedenartig gebunden; ein Beweis hierfür läßt sich nicht erbringen.

Einen anderen, ebensowenig befriedigenden Ausweg versucht Faworski<sup>18)</sup> (1913). Er bindet in seinen Oxoniumsalzen  $2\text{ROH}$ ,  $\text{HX}$  die Alkoholmoleküle direkt aneinander und erhält so Kettenformeln folgenden Art:

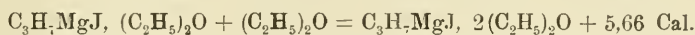
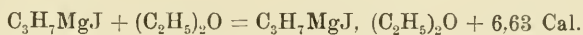


Ganz unübersichtlich werden solche Schreibweisen, wenn wir versuchen, mit ihrer Hilfe Verbindungen wie:

<sup>1)</sup> Willstätter u. Pummerer, B. 37, 3740 [1904]. <sup>2)</sup> Werner, A. 322, 296 [1902]. <sup>3)</sup> Simonis u. Elias, B. 48, 1499 [1915]. <sup>4)</sup> Hantzsch u. Denstorff, A. 349, 1 [1906]. <sup>5)</sup> Plotnikow, C. 1908, I, 2042. <sup>6)</sup> Collie u. Steele, Soc. 77, 1116 [1900]; C. 1900, II, 767. <sup>7)</sup> u. <sup>8)</sup> Turner u. Bissett, Soc. 105, 1777 [1914], C. 1914, II, 1139. <sup>9)</sup> Menschutkin, C. 1906, II, 1715. <sup>10)</sup> Menschutkin, C. 1906, I, 334, 335. <sup>11)</sup> Menschutkin, C. 1906, I, 1869. <sup>12)</sup> Tschelinzew, C. 1906, II, 1483. <sup>13)</sup> Nicklès, J. 1864, 252. <sup>14)</sup> Grün u. Bockisch, B. 41, 3465 [1908]. <sup>15)</sup> W. Jacobs, C. 1915, I, 1255. <sup>16)</sup> Menschutkin, C. 1906, II, 1838. <sup>17)</sup> Wl. Tschelinzew, C. 1906, II, 1483. <sup>18)</sup> A. Faworski, J. pr. [2] 88, 480 [1913].



zu formulieren. Auch deuten die von Tschelinzew gefundenen thermischen Daten



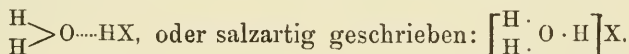
nicht auf eine wesentlich verschiedenartige Bindung der beiden Aethermoleküle in dem Diätherat des Propylmagnesiumjodids hin.

Prinzipiell ist es natürlich immer möglich, unter Annahme genügend hoher Wertigkeiten, für noch so kompliziert zusammengesetzte Metallsalz- und Säureverbindungen Valenzformeln zu entwerfen; für die Systematik der Molekülverbindungen ist dadurch aber nichts gewonnen. K. A. Hofmann<sup>1)</sup>, der Perchlorate der Formel  $2\text{A}, \text{HClO}_4$  auffand, hat sich ganz richtig dahin ausgesprochen, daß solche Verbindungen gegen die Formulierung der Oxoniumsalze im Sinne der reinen Valenzlehre sprechen. Die beste Erklärung für die Oxoniumsalze bietet nach ihm die Koordinationslehre.

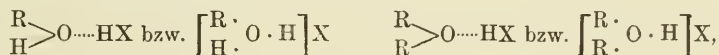
Daß diese Stellungnahme K. A. Hofmanns berechtigt ist, zeigen die folgenden Entwicklungen.

Für die koordinations-theoretische Formulierung der Vereinigung sauerstoffhaltiger organischer Substanzen mit Salzen und Säuren spricht vor allem die Tatsache, daß diese und nur diese Auffassung die nahen Beziehungen zwischen anorganischen und organischen Molekülverbindungen klar hervortreten läßt, wie ja schon aus den allgemeinen theoretischen Erörterungen auf Seite 27 hervorgeht, ferner der Umstand, daß gerade diese Formulierung eine einfache Deutung der anomal zusammengesetzten Salz- und Säureverbindungen zuläßt.

Von den anorganischen Molekülverbindungen sind es vor allem die Säurehydrate:



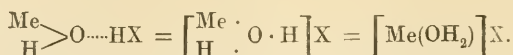
die als denkbar einfachste Oxoniumsalze nahe Beziehungen zu den Säureverbindungen der Alkohole und Aether aufweisen. Wir brauchen uns nur in ihnen H-Atome durch Alkylreste ersetzt zu denken, um zu den organischen Oxoniumsalzen zu gelangen:



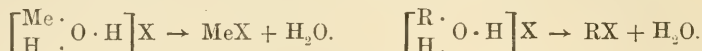
welche ihrerseits wiederum ganz den Säureverbindungen der Metallhydroxyde entsprechen, die nach P. Pfeiffer<sup>2)</sup> identisch mit den Metallsalzhydraten sind:

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher, B. 43, 178 [1910]; mit R. Roth, K. Höbold u. A. Metzler, ebenda 2624.

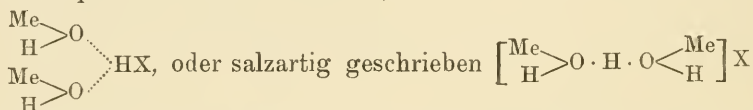
<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, B. 39, 1864 [1906]; 40, 3126, 3228 [1907].



Die nahe Verwandtschaft zwischen diesen Metallsalzhydraten und den Säureverbindungen der Alkohole kommt besonders darin zum Ausdruck, daß aus beiden Verbindungsreihen Wasser abgespalten werden kann, wobei die vergleichbaren Verbindungen MeX (primär nicht in Ionen dissoziierende Metallsalze) und RX (Alkylhalogenide) entstehen:



Eine für uns besonders wichtige Klasse anorganischer Oxoniumsalze hat A. Werner<sup>1)</sup> aufgefunden. Es existieren nach ihm Säureverbindungen von Metallhydroxyden, die mehr als ein Molekül Metallhydroxyd auf ein Äquivalent Säure enthalten; ihnen kommt die Konstitutionsformel

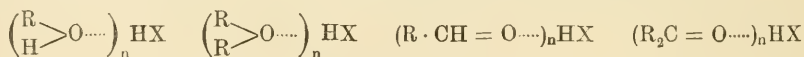


zu, indem das Wasserstoffatom des Säuremoleküls, entsprechend dem Verhalten der meisten Metallatome, mehr als eine Nebenvalenzkraft betätigen kann.

Diese Verbindungen geben uns nun den Schlüssel für die Formulierung aller derjenigen anomalen Säureverbindungen der Alkohole, Aether, Aldehyde und Ketone, die nach den allgemeinen Formeln



zusammengesetzt sind. Wir werden ihnen die Konstitutionsformeln



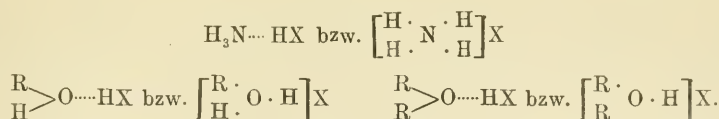
zuerteilen und sie so den anomalen anorganischen Oxoniumsalzen an die Seite stellen.

Eine zweite Klasse anorganischer Molekülverbindungen, mit denen unsere Oxoniumsalze in naher Beziehung stehen, bilden die Ammoniumsalze. Auf die weitgehende Analogie zwischen Oxonium- und Ammoniumsalzen haben schon Collie und Tickle<sup>2)</sup> hingewiesen. Indem sie sich auf die damals noch allgemein übliche rein valenzmäßige Auffassung der Ammoniumsalze stützten, kamen sie zu der Annahme von vierwertigem Sauerstoff in den Oxoniumsalzen. Daß auch die Koordinationslehre die Beziehungen zwischen Oxonium- und Ammoniumsalzen klar wiedergibt, zeigen die folgenden Formeln:

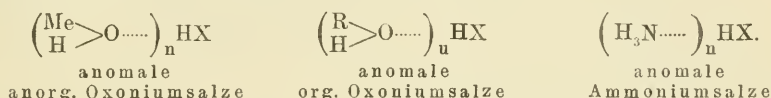
<sup>1)</sup> A. Werner, B. 40, 4122 [1907].

<sup>2)</sup> J. N. Collie u. Th. Tickle, P. Ch. S. 15, 148; Soc. 75, 710 [1899]; C. 1899, II, 185, 370.





Die Koordinationslehre vermag aber, über die klassische Valenzlehre hinaus, auch die anomalen Ammoniumsalze  $n\text{NH}_3$ ,  $\text{HX}$  (mit überschüssigen Ammoniakmolekülen) und die entsprechenden anomalen Oxoniumsalze  $n\text{ROH}$ ,  $\text{HX}$  miteinander zu verknüpfen und so das Band zwischen beiden Verbindungsreihen noch enger zu gestalten <sup>1)</sup>:



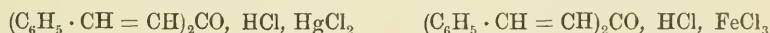
Dann vermag sie auch die Beziehungen zwischen den anomalen Ammoniumsalzen  $\text{A}$ ,  $n\text{HX}$  (mit überschüssigen Säuremolekülen), die besonders durch Kaufler und Kunz <sup>2)</sup> bekannt geworden sind, und den entsprechend zusammengesetzten anomalen Oxoniumsalzen  $\text{ROH}$ ,  $n\text{HX}$ ;  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $n\text{HX}$  usw. gut wiederzugeben. Die Formeln dieser Verbindungsreihen lauten im einfachsten Falle nach der Koordinationslehre folgendermaßen:



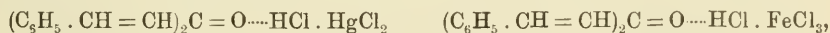
indem das Wasserstoffatom des zweiten Säuremoleküls nebenvalenzartig an den negativen Rest des ersten Säuremoleküls gebunden ist <sup>3)</sup>.

Straus <sup>4)</sup> konnte diese Ansicht, in einem Spezialfall wenigstens, in sehr eleganter Weise stützen.

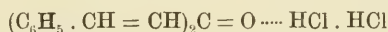
Dibenzalazeton  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH})_2\text{CO}$  gibt ein gelbes Monohydrochlorid und ein rotes Dihydrochlorid. In dem roten Dihydrochlorid kann man ein und nur ein  $\text{HCl}$ -Molekül durch ein Salz-molekül, etwa  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$ , ersetzen, indem so Verbindungen der Formeln:



entstehen. Diese Verbindungen sind aber als Oxoniumsalze von Halogenometallsäuren zu betrachten und daher folgendermaßen zu formulieren:



so daß wir für das Dihydrochlorid, aus dem diese Metallsalzverbindungen durch Ersatz von  $\text{HCl}$  durch  $\text{HgCl}_2$  bzw.  $\text{FeCl}_3$  entstehen, zu der Formel



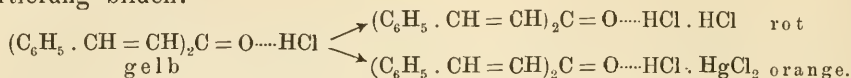
<sup>1)</sup> Die salzartigen Formulierungen sind hier der Uebersichtlichkeit wegen nicht angewandt.

<sup>2)</sup> F. Kaufler u. E. Kunz, B. 42, 385, 2482 [1909].

<sup>3)</sup> Für die komplizierter zusammengesetzten sauren Oxoniumsalze sind diese Formeln sinngemäß zu erweitern.

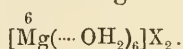
<sup>4)</sup> F. Straus, B. 37, 3277 [1904].

kommen. Die nahe Verwandtschaft des Dihydrochlorids zum Chloromerkuriat kommt auch sehr schön darin zum Ausdruck, daß sich beide Verbindungen aus dem gelben Monohydrochlorid unter ausgesprochener Farbvertiefung bilden:



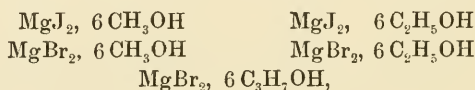
Nachdem wir so Klarheit über die Konstitution der Säureverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen erhalten haben, wollen wir an Hand einiger Beispiele noch kurz auf die Metallsalzverbindungen der letzteren, vor allem auf ihre Beziehungen zu den Hydraten und Metallammoniaksalzen eingehen.

Die wichtigsten Hydrate der Magnesiumsalze haben die Formel

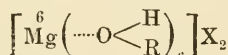


Magnesium ist also in diesen Verbindungen koordinativ sechswertig; die sechs Wassermoleküle sind direkt an das Magnesiumatom gebunden, hüllen es förmlich ein; die negativen Reste befinden sich in zweiter Sphäre.

Diesen Hydraten entsprechen nun in ihrer Zusammensetzung vollständig die von Menschutkin<sup>1)</sup> untersuchten Alkoholverbindungen:



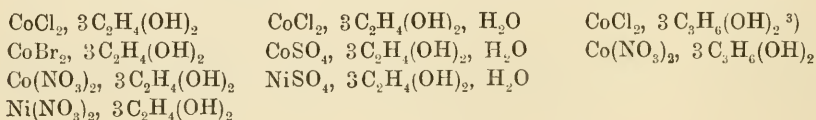
so daß diesen die koordinative Einlagerungsformel



gegeben werden muß.

Der Zusammenhang zwischen den Metallsalzhydraten und den Alkoholverbindungen der Metallsalze ergibt sich auch sehr schön aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der von Adolf Grün<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern eingehend studierten Glykolverbindungen der Metallsalze.

Die Grünschen Salze, von denen hier einige angeführt seien:



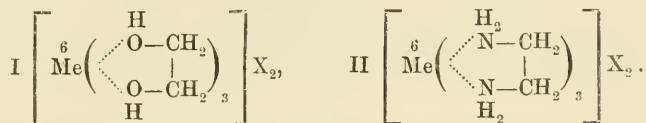
enthalten in ihrer Mehrzahl auf ein Molekül Metallsalz drei Moleküle eines Glykols. Setzen wir nun die Glykolemoleküle, da sie zwei Hydroxylgruppen

<sup>1)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, I, 334, 335; Z. a. Ch. 52, 9 [1907].

<sup>2)</sup> A. Grün u. F. Bockisch, B. 41, 3465 [1908]; A. Grün u. E. Boedecker, B. 43, 1051 [1910].

<sup>3)</sup>  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2 = \text{Propylenglykol}$ .

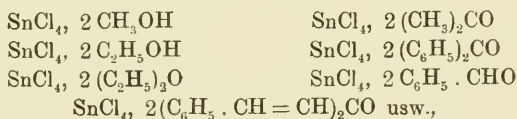
enthalten, gleichwertig zwei Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$ , so kommen auch die Triglykolmetallsalze in nahe Beziehung zu den Metallsalzhexahydraten  $[\text{Me}(\dots\text{OH}_2)_6]\text{X}_2$ . Wir erhalten dann nämlich für die Verbindungen  $\text{MeX}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , in denen die beiden negativen Reste X nachweislich Ionencharakter haben, und die Glykolmoleküle fest mit dem Metallatom verbunden sind, die Konstitutionsformel I, welche sehr an die Formel II der äthylendiaminhaltigen Metallsalze erinnert:



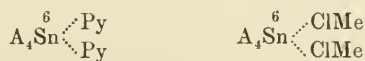
Eine rein valenzmäßige Auffassung der Grünschen Salze erscheint ganz ausgeschlossen; es müßten ja die Beziehungen dieser Verbindungen zu den Hydraten und den Metallammoniaksalzen, also zu Körperklassen, deren Konstitution eindeutig feststeht, einfach ignoriert werden.

Während sich so die Menschutkinschen und Grünschen Salze als charakteristische „Einlagerungsverbindungen“ erweisen, müssen wir nach P. Pfeiffer<sup>1)</sup> zahlreiche Vereinigungen von Aethern, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen mit Zinntetrachlorid zu den „reinen Anlagerungsverbindungen“ rechnen.

Wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht:



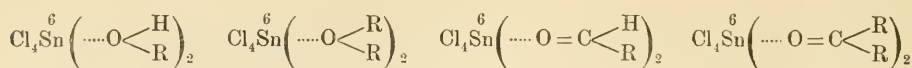
enthalten diese Additionsprodukte ganz allgemein auf ein Molekül Zinntetrachlorid zwei Moleküle der Sauerstoffverbindung; Verbindungen mit den Molekularverhältnissen 1 : 3 und 1 : 4 lassen sich nicht darstellen. Diese Tatsache erinnert daran, daß auch bei den Pyridinverbindungen des Zinnchlorids und seiner Alkyl- und Arylsubstitutionsprodukte, sowie bei den entsprechenden Zinndoppelsalzen auf ein Molekül Zinnhalogenid immer zwei Moleküle des Addenden kommen. Da sich nun zeigen läßt (siehe das Kapitel „Additionsprodukte organischer Zinnverbindungen“), daß die Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide und die Zinndoppelsalze die Konstitutionsformeln



besitzen (Koordinationszahl des Zinns = 6), so liegt es nahe, den Aether-, Alkohol-, Aldehyd- und Ketonverbindungen des Zinnchlorids die entsprechenden Anlagerungsformeln:

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 376, 285 [1910]; 383, 92 [1911]; 412, 253 [1916].

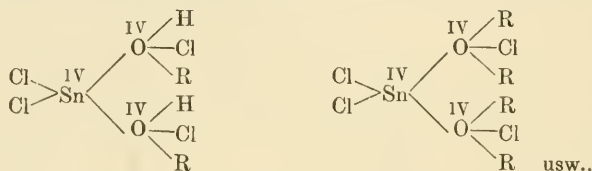




zuzuerteilen.

Daß vom Zinntetrachlorid immer nur zwei Moleküle der sauerstoffhaltigen Komponente aufgenommen werden, und nie mehr, findet dann seine einfache Erklärung in der Tatsache, daß Zinn koordinativ sechswertig ist und, im Gegensatz zum Magnesium, Zink, Kobalt, Chrom usw. keine Tendenz zur Bildung von Einlagerungsverbindungen hat. Selbst die Hydrate des Zinnchlorids gehören zu den reinen Anlagerungsverbindungen <sup>1)</sup>.

Würden wir die Aether-, Alkohol-, Aldehyd- und Ketonverbindungen des Zinnchlorids rein valenzmäßig auffassen, entsprechend den Formeln



so würden ihre Beziehungen zu den Pyridinverbindungen und den Doppelsalzen ganz verwischt; auch wäre dann nicht einzusehen, warum es nicht gelingen will, Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Sn}(\text{ACl})_4$  herzustellen.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß wir der Systematik der Metallsalz- und Säureverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen bei dem heutigen Stande der Forschung die Koordinationslehre zugrunde legen müssen. Wir erhalten so für die Mehrzahl der bisher dargestellten Verbindungen recht einfache Formulierungen, aus denen sich interessante Beziehungen zwischen den verschiedenartigsten organischen und anorganischen Molekülverbindungen ableiten lassen.

## 2. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, Teil II.

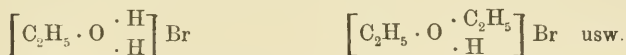
### Verbindungen der Alkohole, Phenole und Aether.

Von A. Hantzsch <sup>2)</sup> sind im Laufe seiner eingehenden Untersuchungen über die Natur der Säuren auch die Verbindungen der Säuren mit Alkohol und Aether näher erforscht worden (siehe auch weiter oben). Nach ihm muß man bei diesen Verbindungen zwischen echten Salzen (echten Oxoniumsalzen) und eigentlichen Molekülverbindungen unterscheiden. So gehören die Alkohol- und Aetherverbindungen des Bromwasserstoffs

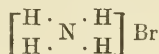
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87, 235 [1914].

<sup>2)</sup> Siehe z. B. A. Hantzsch, Z. El. Ch. 29, 221 [1923]; 30, 601 [1924]; B. 58, 612, 941 [1925].

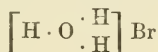
nach ihren Absorptionsspektren zu den echten Salzen, gemäß den Formeln <sup>1)</sup>:



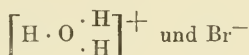
Ihre Lösungen in Alkohol und Aether sind optisch ganz den entsprechenden Lösungen von Ammoniumbromid



und Kaliumbromid KBr an die Seite zu stellen, wie auch den wäßrigen Lösungen des Bromwasserstoffs, in denen das Oxoniumbromid

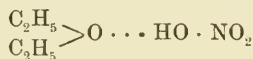


bzw. die Ionen



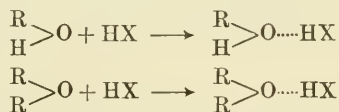
vorhanden sind.

Auch die Ueberchlorsäure- und Schwefelsäureverbindungen der Alkohole und Aether sind nach Hantzsch echte Salze. Dagegen müssen wir nach ihm die Aetherverbindung der Salpetersäure, wiederum auf Grund optischer Messungen, als einfache Additionsverbindung

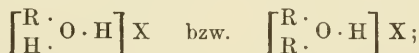


auffassen, in der der Aethersauerstoff nebenvalenzartig an den Hydroxylwasserstoff der Salpetersäure, die als  $\phi$ -Säure vorliegt, gebunden ist.

Wir dürfen wohl unsere heutigen Kenntnisse über die Säureverbindungen der Alkohole und Aether dahin zusammenfassen, daß die Bildung dieser Verbindungen ganz allgemein nach dem Schema:



vor sich geht, worauf dann in bestimmten Fällen sekundär ein ammoniumsalzartiges Gebilde entsteht (ionogene Bindung der negativen Reste an den gesamten positiven Komplex):



aber auch dann bleibt der Säurewasserstoff mit dem Alkohol- bzw. Aethersauerstoff verbunden.

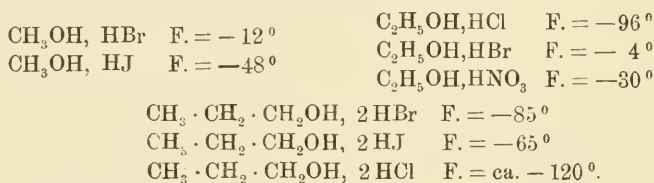
Da eine systematische Untersuchung der Alkohol- und Aetherverbindungen der Säuren im Sinne von Hantzsch noch nicht vorliegt, so

<sup>1)</sup> Ueber die Konstitution der HBr-Verb. des Aethers siehe auch die Angaben von L. Ebert (Naturw. 13, 682 [1925]), nach denen die Salznatur der Verb. unsicher ist (Best. von Dielektrizitätskonstanten).

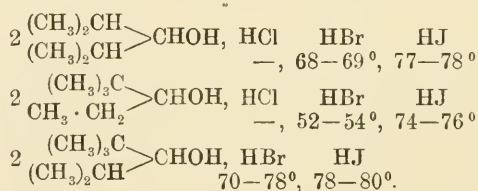
sollen sie in der Uebersicht über die wichtigsten Verbindungen dieser Art im allgemeinen rein additiv geschrieben werden. Ueber die Konstitution der Metallsalzverbindungen der Alkohole und Aether befinden sich nähere Angaben bei den einzelnen Verbindungen<sup>1)</sup>.

### a) Verbindungen der Alkohole und Phenole.

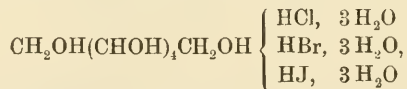
Besonders einfach zusammengesetzte Säureverbindungen der Alkohole sind durch die Untersuchungen von Mc Intosh<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern bekannt geworden. Sie entstehen unter starker Wärmeentwicklung durch Zusammengeben der auf  $-80^{\circ}$  abgekühlten Alkohole mit flüssigen Halogenwasserstoffen bzw. gut abgekühlter Salpetersäure.



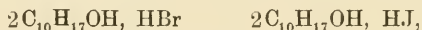
Ihnen schließen sich die Faworskischen<sup>3)</sup> Salze der allgemeinen Formel  $2\text{A}, \text{HX}$  an; sie besitzen einen bemerkenswert hohen Schmelzpunkt:



Von Interesse sind auch die Dulzitverbindungen von Bouchardat<sup>4)</sup> aus dem Jahre 1872:



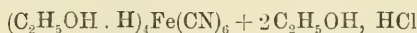
die, wie alle Oxoniumsalze der Alkohole und Aether, mit Wasser wieder leicht in ihre Komponenten zerfallen, ferner die Borneolsalze von Wallach<sup>5)</sup> (1885)



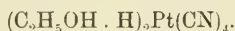
farblose, kristallisierte, durch Wasser leicht zersetzbare Verbindungen.

<sup>1)</sup> Siehe zu diesen Erörterungen auch die allgemeinen theoretischen Ueberlegungen im vorigen Abschnitt. <sup>2)</sup> E. H. Archibald u. D. Mc Intosh, Soc. 85, 919; C. 1914, II, 585; D. Mc Intosh, Am. Soc. 27, 1013; C. 1905, II, 960; O. Maaß u. D. Mc Intosh, Am. Soc. 34, 1273; C. 1913, I, 695. <sup>3)</sup> A. Faworski, J. pr. [2] 88, 480 [1913]; es werden hier auch normal zusammengesetzte Salze beschrieben. <sup>4)</sup> G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 168 [1872]; C. 1872, 246. <sup>5)</sup> O. Wallach, A. 230, 229 [1885].

Zu den Oxoniumsalzen der Alkohole werden wir mit Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> auch das Buffsche Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung von Ferrozyanwasserstoff rechnen. Es kommt dieser Verbindung die Formel

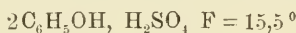


zu, während Freund<sup>2)</sup> glaubte, in ihr das salzsaure Salz eines Imidoäthers sehen zu müssen. Der v. Thansche Körper aus Platinzyanwasserstoff und Alkohol ist das Salz:

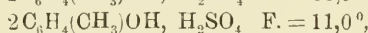


Das von E. Knecht<sup>3)</sup> beschriebene „Zellulosenitrat“  $(C_6H_{10}O_5, HNO_3)_n$  verdankt seine Existenz wohl ebenfalls der Absättigung alkoholischer Hydroxylgruppen. Da sich Zellulose auch mit Basen zu vereinigen vermag (siehe weiter unten), so hat dieses Kohlehydrat einen ausgesprochen amphoteren Charakter.

Säureverbindungen von Phenolen haben sich ebenfalls herstellen lassen. So kennen wir die Schwefelsäureverbindungen des Phenols<sup>4)</sup>



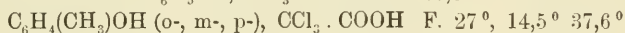
und des p-Kresols<sup>4)</sup>



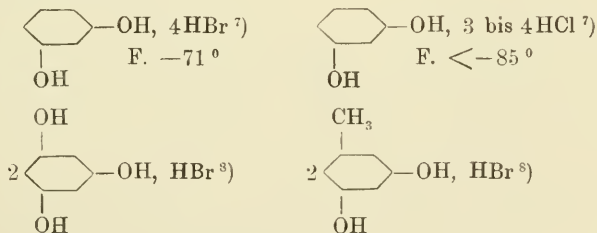
und die Phosphorsäureverbindung des p-Bromphenols<sup>5)</sup>:



Ihnen schließen sich die Trichloressigsäureverbindungen<sup>6)</sup>



und die Hydrohalogenide

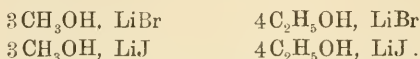


an.

<sup>1)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 1202 [1902]. <sup>2)</sup> M. Freund, B. **21**, 931 [1888]. <sup>3)</sup> E. Knecht, B. **37**, 549 [1904]. <sup>4)</sup> J. Kendall u. Cl. Carpenter, Am. Soc. **36**, 2498; C. **1915**, I, 984. <sup>5)</sup> S. Hoogewerff u. W. van Dorp, R. **21**, 354 [1902]. <sup>6)</sup> J. Kendall, Am. Soc. **38**, 1309; C. **1917**, I, 569. <sup>7)</sup> O. Maaß u. D. McIntosh, Am. Soc. **33**, 70; C. **1911**, I, 648. <sup>8)</sup> M. Gomberg u. L. Cone, A. **376**, 237 [1910].

Von den zahlreichen Metallsalzverbindungen der Alkohole wollen wir zunächst die Verbindungen einwertiger Alkohole kennen lernen.

Daß die Lithiumsalze einwertige Alkohole zu addieren vermögen, zeigen uns folgende Beispiele <sup>1)</sup>:

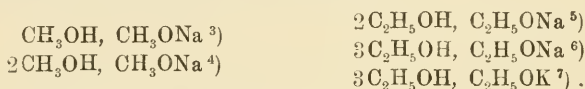


Ihnen schließt sich die interessante Cholesterinverbindung <sup>2)</sup>



an, die aus Pyridin in nadelförmigen Prismen vom F. 140° kristallisiert; sie kann zum analytischen Nachweis von Cholesterin in Oelen dienen.

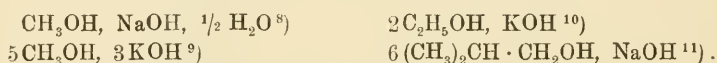
Nah verwandt mit diesen Alkalisalzverbindungen der Alkohole sind die Vereinigungen der letzteren mit Natrium- und Kaliumalkoholaten. Ein Molekül eines Alkalimetallalkoholats kann ein, zwei oder im Maximum drei Moleküle Alkohol addieren:



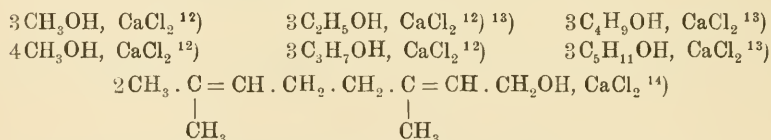
Wir werden diesen Verbindungen die Konstitutionsformeln:



Auch gehören hierher die Alkoholverbindungen der Alkalihydroxyde, z. B.:



Von den Kalziumsalzverbindungen der Alkohole

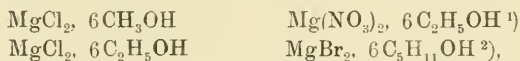


ist besonders die Verbindung des Rosenalkohols Geraniol zu erwähnen; beim Erhitzen und beim Behandeln mit Wasser zerfällt sie wieder glatt in ihre Komponenten; sie dient zur Isolierung des Geraniols aus ätherischen Oelen <sup>15)</sup>.

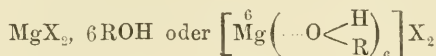
<sup>1)</sup> W. Turner u. C. Bissett, Soc. 105 1777; C. 1914, II, 1139. <sup>2)</sup> J. Zwikker, Pharm. Weekblad 54, 101; C. 1917, I, 1072. <sup>3)</sup> de Forcrand, A. ch. (6) 11, 455 [1887]. <sup>4)</sup> O. Frölich, A. 202, 295 [1880]. <sup>5)</sup> de Forcrand, Bl. (2) 40, 177 [1883]. <sup>6)</sup> J. A. Wanklyn, A. 150, 200 [1869]; nach O. Frölich hat die Verb. nur zwei Moleküle Alkohol. <sup>7)</sup> de Forcrand, A. ch. (6) 11, 463 [1887]. <sup>8)</sup> Ch. Göttig, B. 21, 564 [1888]. <sup>9)</sup> Ch. Göttig, B. 21, 1853 [1888]. <sup>10)</sup> Engel, Bl. (2) 46, 338 [1881]. <sup>11)</sup> Ch. Göttig, B. 23, 2246 [1890]. <sup>12)</sup> R. Kane, A. 19, 168 [1836]; B. Menshutkin, C. 1906, II, 1715. <sup>13)</sup> J. B. Heindl, M. 2, 200 [1881]. <sup>14)</sup> Heusler, Die Terpene, S. 141; O. G. Jacobsen, A. 157, 235 [1871]. <sup>15)</sup> Ueber die Vereinigung von Geraniol mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  siehe Bericht Schimmel 1895, S. 38.



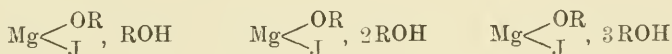
Auf die Magnesiumsalzverbindungen einwertiger Alkohole, die wie z. B. die Salze:



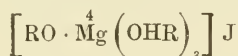
meist dem Typus



entsprechen, ist schon bei den theoretischen Erörterungen hingewiesen worden. Hier sei noch auf die Additionsprodukte der Magnesiumalkoholatlodide:

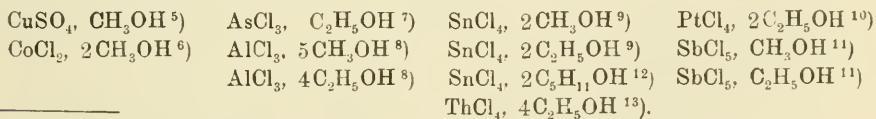


aufmerksam gemacht, deren Kenntnis wir W. Tschelinzeff<sup>3)</sup> verdanken. Tschelinzeff fand auf thermochemischem Wege, durch Messung der Bildungswärmen, daß sich an ein Jodid  $\text{RO} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J}$  höchstens drei Moleküle eines Alkohols anlagern lassen (von tertiären Alkoholen nur ein Molekül); Zufügung eines vierten Alkoholmoleküls gibt bei keiner Kombination einen thermischen Effekt. Die größte Affinität zu den Alkoholatlodiden besitzen die primären, die geringsten die tertiären Alkohole. Ueber die Konstitution dieser Alkoholverbindungen ist nur soviel mit Sicherheit zu sagen, daß sich die Sauerstoffatome der Alkoholmoleküle an das Magnesiumatom der Alkoholatlodidmoleküle anlagern, wobei es unentschieden bleiben muß, ob sich Anlagerungs- oder Einlagerungsverbindungen bilden. Vielleicht haben wir es beim Maximaltypus  $\text{RO} \cdot \text{Mg} \cdot \text{J}$ ,  $3\text{ROH}$  mit Einlagerungsverbindungen der Formel



zu tun.

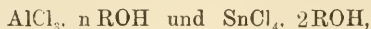
Von sonstigen Metallsalzverbindungen einwertiger Alkohole seien noch die folgenden angeführt<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> A. Chodnew, A. 71, 257 [1849]; Simon, J. pr. 20, 376 [1879]. <sup>2)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, I, 334, 742, Z. a. Ch. 52, 13 [1907]. <sup>3)</sup> W. Tschelinzeff, C. 1914, I, 622, 627, 1823, 1827; C. 1924, II, 1468. <sup>4)</sup> Siehe hierzu auch Kuhlmann, A. 33, 203 [1840]. <sup>5)</sup> de Forcrand, Bl. 46, 61 [1886]; J. 1886, 1162. <sup>6)</sup> A. Benrath, Z. a. Ch. 54, 332 [1907]. <sup>7)</sup> V. H. de Luynes, A. 116, 368 [1860]. <sup>8)</sup> G. Perrier u. Pouget, Bl. [3] 25, 551 [1901]; C. 1901, II, 25. <sup>9)</sup> P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87, 243 [1914]; A. Rosenheim u. R. Schnabel, B. 38, 2778 [1905]. <sup>10)</sup> P. Schützenberger, J. 1870, 388. <sup>11)</sup> W. C. Williams, J. 1876, 331; B. 9 1135 [1876]. <sup>12)</sup> A. Bauer u. E. Klein, A. 147, 249 [1868]. <sup>13)</sup> A. Rosenheim, V. Samter u. J. Davidsohn, Z. a. Ch. 35, 449 [1903].

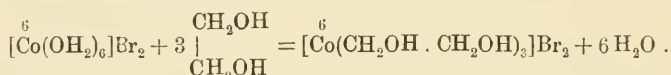


Besonderes Interesse beanspruchen nur die Aluminium- und Zinnchloridverbindungen:

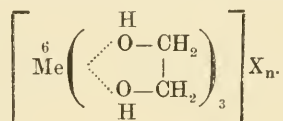


da sie die ersten Reaktionsphasen bei der Alkoholyse von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  bilden; durch Abspaltung von Halogenwasserstoff (und Alkohol) gehen sie in die Substitutionsprodukte  $\text{AlCl}_2(\text{OR})$  und  $\text{SnCl}_3(\text{OR})$ , ROH über. Bei der Besprechung des Mechanismus chemischer Reaktionen werden wir auf diese Verbindungen wieder zurückkommen.

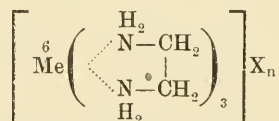
Die Metallsalzverbindungen mehrwertiger Alkohole sind besonders eingehend und erfolgreich von A. Grün und seinen Schülern untersucht worden (siehe auch S. 36 u. 37). Wie Grün mit Bockisch<sup>1)</sup> und Boedecker<sup>2)</sup> gezeigt hat, wirkt Glykol so auf die Hydrate der Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Chromsalze ein, daß je zwei Moleküle Wasser durch ein Molekül Glykol ersetzt werden, z. B.



Jede alkoholische Hydroxylgruppe nimmt also eine Koordinationsstelle ein, und das Zentralatom erscheint ganz normal koordinativ sechswertig;



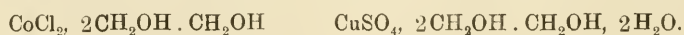
Nach dieser Formulierung kommen die Grünschen Verbindungen in nahe Beziehung zu den Hydraten, als deren  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Substitutionsprodukte sie erscheinen; außerdem sind sie den äthylendiaminhaltigen Metallsalzen



an die Seite zu stellen, indem sowohl Glykol wie Äthylendiamin koordinativ zweiwertig wirken.

Die Triglykolmetallsalze sind in wäßriger Lösung viel weniger beständig als die entsprechenden Metallammoniaksalze; vor allem werden sie leicht durch Alkalien, Silberoxyd und Sulfide zersetzt, doch geben sie doppelte Umsetzungen, bei denen das Triglykolmetallkation erhalten bleibt.

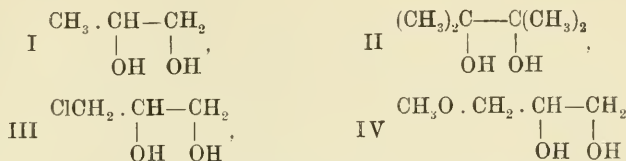
Daß auch Metallsalzverbindungen des Glykols bekannt sind, die weniger als drei Moleküle Glykol enthalten, sei noch besonders erwähnt:



<sup>1)</sup> A. Grün u. F. Bockisch, B. 41, 3465 [1908].

<sup>2)</sup> A. Grün u. E. Boedecker, B. 43, 1051 [1910].

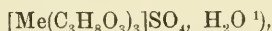
Propylenglykol (I), Pinakon (II),  $\alpha$ -Monochlorhydrin (III) und  $\alpha$ -Monomethylin (IV)



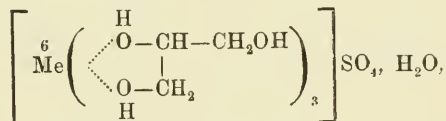
zeigen ebenfalls, teils abgeschwächt, teils verstärkt, die Tendenz zur Komplexsalzbildung.

Vor allem aber ist es wichtig, daß der dreiwertige Alkohol Glyzerin eine besonders große Neigung zur Addition von Metallsalzen besitzt.

Die Sulfate des Kobalts, Nickels, Kupfers und Zinks addieren ausnahmslos drei Moleküle Glyzerin und bilden so Verbindungen der allgemeinen Formel:

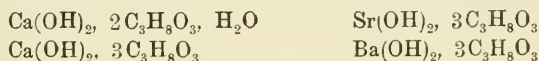


welche wahrscheinlich folgendermaßen aufzulösen ist:

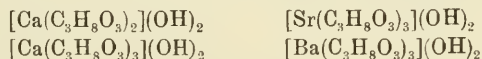


indem Glyzerin gleich dem Glykol koordinativ zweiwertig wirkt. Nur unter dieser Voraussetzung kommen die Glyzerinverbindungen der Schwermetallsalze in volle Parallele zu den entsprechenden Glykolverbindungen. Das dritte Glyzerin-Hydroxyl, welches an der Bindung der Komponenten nicht direkt beteiligt ist, wirkt verstärkend auf die Restaffinität der beiden anderen Hydroxylgruppen ein.

Recht interessant sind die von Grün und Husmann<sup>2)</sup> studierten Glyzerinverbindungen der Erdalkalihydroxyde und Erdalkalisalze. Mit Kalzium-, Strontium- und Bariumhydroxyd wurden die normal zusammengesetzten, gut kristallisierten Komplexverbindungen<sup>3)</sup>



erhalten; sie müssen als komplexe Basen der Formeln:



aufgefaßt werden.

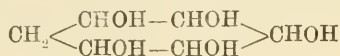
<sup>1)</sup> Diese Verbindungen konnten nur in flüssigem Zustand erhalten werden.

<sup>2)</sup> A. Grün u. J. Husmann, B. 43, 1291 [1910].

<sup>3)</sup> Ueber die Löslichkeit alkalischer Erden in Glyzerin siehe: J. Puls, J. pr. [2] 15, 98 [1877].

Nicht so einfach sind im allgemeinen die Glyzerinate der Erdalkalimetallsalze zusammengesetzt. Zwar gibt Kalziumchlorid die „normale“ Verbindung  $\text{CaCl}_2, 3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ; Kalziumnitrat hingegen addiert vier Moleküle Glyzerin:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ , ähnlich wie es auch vier Moleküle Glyzerinmononitrat aufnimmt (Will, B. **41**, 1118 [1908]). Noch überraschender aber ist die Tatsache, daß Barium- und Strontiumchlorid sieben, Strontiumnitrat sogar acht Moleküle Glyzerin anlagern. Ueber die Konstitution dieser anomalen Verbindungen kann mit Sicherheit nichts ausgesagt werden.

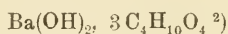
Von höheren Alkoholen sind bisher die Zuckeralkohole Erythrit  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Dulzit  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$  und Mannit  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ , sowie der zyklische Alkohol Querzit



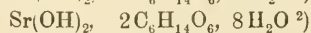
auf ihre Fähigkeit Basen und Salze zu addieren geprüft worden. Leider liegen auf diesem Gebiet noch keine systematischen Untersuchungen vor; diese wären umso wichtiger, als die genaue Feststellung der koordinativen Wertigkeit der Zuckeralkohole die Grundlage zur Aufklärung der Konstitution der technisch so wichtigen Saccharate abgeben muß.

Hier mag eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Molekülverbindungen der Zuckeralkohole genügen <sup>1)</sup>.

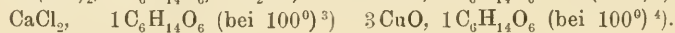
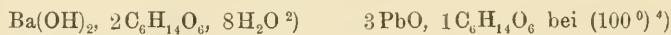
Erythrit:



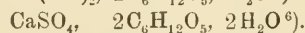
Mannit:



Dulzit:



Querzit:



<sup>1)</sup> Siehe auch die älteren Angaben von Ubaldini, A. ch. [3] **57**, 213 [1859]; J. **1857**, 503, **1859**, 556; G. Hirzel, A. **131**, 50 [1864].

<sup>2)</sup> A. Grün, M. **37**, 205 [1916].

<sup>3)</sup> P. Frankland u. W. Frew, Soc. **61**, 265 [1892]; J. **1892**, 2254.

<sup>4)</sup> Eichler, J. **1856**, 666.

<sup>5)</sup> Dessaignes, A. **81**, 103 [1852].

<sup>6)</sup> L. Prunier, A. ch. [5] **15**, 15 [1878].

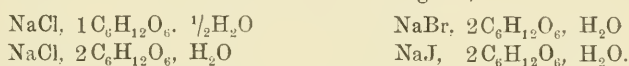
Diesen Verbindungen sei noch das Additionsprodukt des Galaktonsäureesters an Kalziumchlorid

$\text{CaCl}_2, \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOC}_2\text{H}_5^1)$   
hinzugefügt.

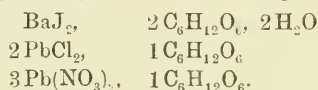
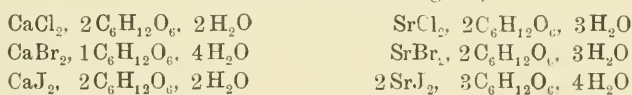
Da nach alledem die Alkohole, vor allem auch die höherwertigen, eine große Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen haben, so können wir uns nicht wundern, daß auch die Zucker Salze und Säuren addieren, enthalten doch die Kohlehydrate zahlreiche alkoholische Hydroxylgruppen.

Es seien hier zunächst einige der wichtigsten Salzverbindungen der Zucker aufgezählt; sie leiten sich von der d-Glukose, der d-Fruktose und der Saccharose ab <sup>2)</sup>.

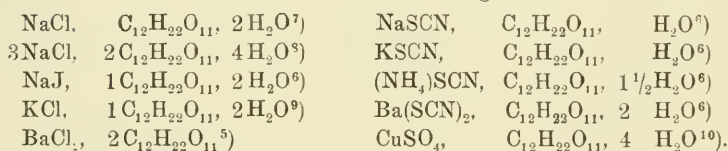
d-Glukose-Verbindungen<sup>3)</sup>:



d-Fruktose-Verbindungen<sup>4)</sup>:



Saccharose-Verbindungen:



Von diesen Komplexverbindungen sind besonders die mit Natrium- und Kaliumsalzen bemerkenswert, zumal entsprechende Verbindungen der einwertigen und höherwertigen Alkohole bisher noch nicht bekannt sind. Ueber die Konstitution der Verbindungen läßt sich nur so viel sagen, daß, wie bei den Komplexen mit Glykol und Glyzerin, die gegenseitige

<sup>1)</sup> E. Kohn, M. 16, 334 [1895].

<sup>2)</sup> Ueber die Anwendung der Kalziumsalzverbindungen der Zucker als fernwirkende Adstringentia siehe S. Fränkel, Arzneimittelsynthese, Aufl. IV [1919], 625.

<sup>3)</sup> Beilst. IV, Bd. I, 893, 894.

<sup>4)</sup> Beilst. IV, Bd. I, 925; R. H. Smith u. B. Tollens, B. 33, 1277 [1900].

<sup>5)</sup> D. Gauthier, C. r. 137, 1259 [1903]; C. 1904, I, 436.

<sup>6)</sup> D. Gauthier, C. r. 138, 638 [1904]; C. 1904, I, 1068.

<sup>7)</sup> E. J. Maumené, Bl. 15, 1 [1871]; C. 1871, 514.

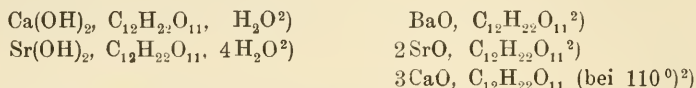
<sup>8)</sup> C. H. Gill, B. 4, 417 [1871].

<sup>9)</sup> E. J. Maumené, Bl. 19, 289 [1873]; C. 1873, 247.

<sup>10)</sup> Barreswill, J. pr. 35, 253 [1845].

Bindung der Komponenten durch die alkoholischen Hydroxylgruppen erfolgt; Konstitutionsformeln aufzustellen wäre noch verfrüht<sup>1)</sup>.

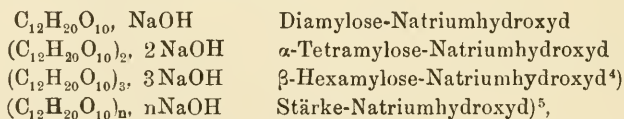
Noch weniger Positives wissen wir über die Konstitution der Metallhydroxyd- bzw. Metalloxydverbindungen der Zucker, der sog. Saccharate. Es bleibt der Zukunft vorbehalten festzustellen, ob diese Verbindungen, z. B.



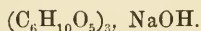
gemäß ihrer Bezeichnung als Saccharate salzartige Substitutionsprodukte der Zucker, oder aber, entsprechend den Grünschen Verbindungen des Glycerins und Erythrits, Additionsprodukte komplexer Art sind. Möglicherweise liegen — worauf Grün hinweist — innere Komplexsalze vor.

Diesen Metallhydroxydverbindungen der Zucker müssen wir auch die NaOH- und KOH-Verbindungen der (polymerisierten) Anhydrozucker, also der Polyamylosen, der Stärke, der Zellulose, des Inulins usw. anreihen. Da diese Verbindungen mit Wasser bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand in ihre Komponenten dissoziieren, so ist es nicht ganz einfach, sie in chemisch einheitlicher Form zu fassen, so daß die Zusammensetzung der einen oder anderen Verbindung noch nicht einwandfrei feststeht. Die folgenden Angaben mögen genügen:

P. Karrer<sup>3)</sup> gibt für die NaOH-Verbindungen der kristallisierten Polyamylosen (der Einwirkungsprodukte von *Bacillus macerans* auf Stärke) und der Stärke die folgenden Formeln an:



H. Pringsheim<sup>6)</sup> für Inulin-Natriumhydroxyd die Formel:



Die Verbindungen aus Zellulose und Natrium- bzw. Kalium- und Lithiumhydroxyd sind nach Kurt Hess<sup>7)</sup> folgendermaßen zusammengesetzt:

<sup>1)</sup> Siehe auch die Angaben in O. Hurwitz, „Unters. in der Zuckergruppe“. Dissertation, Zürich 1923.

<sup>2)</sup> Beilst. III. Bd. I. 1069.

<sup>3)</sup> P. Karrer, Z. Ang. 35, 86 [1922].

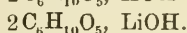
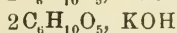
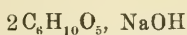
<sup>4)</sup> Siehe hierzu aber H. Pringsheim u. D. Dernikos, B. 55, 1437 [1922].

<sup>5)</sup> Die gleiche Formel gilt auch für die Verbindung von Glykogen mit NaOH (Karrer, Helv. 4, 994 [1921]).

<sup>6)</sup> H. Pringsheim u. A. Aronowsky, B. 55, 1418 [1922].

<sup>7)</sup> K. Hess, Z. Ang. 38, 230 [1925]; siehe auch E. Heuser, Z. Ang. 37, 1011 [1924] und Fr. Dehnert u. W. König, Zellulosechemie 6, 1 [1925].





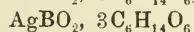
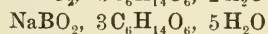
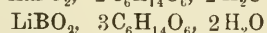
Von diesen Additionsprodukten kommt den Zelluloseverbindungen deshalb eine prinzipielle Bedeutung zu, weil sie eine wesentliche Rolle bei der Merzerisierung der Baumwolle spielen.

Während in den bisher erwähnten Metallsalzverbindungen der Alkohole die Alkoholmoleküle koordinativ an das Metallatom gebunden sind und mit diesem ein typisches positives Komplexion geben, bilden sich aus den mehrwertigen Alkoholen und den Metallboraten, bzw. der freien Borsäure, Komplexverbindungen mit negativen Komplexionen. Es ist längst bekannt, daß sich freie Borsäure nicht ohne weiteres titrieren läßt. Fügt man aber nach Jörgensen zur phenolphthaleinhaltigen Borsäurelösung in genügender Menge Glyzerin hinzu, so findet nach Zusatz von 1 Mol NaOH auf 1 Mol  $\text{BO}_3\text{H}_3$  ein scharfer Umschlag von Farblos nach Rot statt. Borsäure verhält sich also bei Gegenwart von Glyzerin als einbasische Säure.

Eine ähnliche Wirkung wie Glyzerin üben auch die höherwertigen Alkohole auf die Borsäure aus.

Grün und Nossowitsch <sup>1)</sup> ist es nun gelungen nachzuweisen, daß aus der Borsäure bzw. den Boraten und den mehrwertigen Alkoholen Komplexverbindungen entstehen, in denen die Alkoholmoleküle mit dem Boratom komplexe Anionen bilden, über deren Konstitution wir im einzelnen noch nicht orientiert sind (vielleicht hat ein Teil der Alkoholmoleküle mit dem Borsäurerest unter Wasserabspaltung reagiert) <sup>2)</sup>. Die von Grün und Nossowitsch isolierten Komplexverbindungen enthalten als Alkoholkomponente Mannit, Dulzit und Sorbit; wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, kommen auf ein Boratom im Maximum drei Moleküle des mehrwertigen Alkohols:

**Mannitverbindungen:**



**Dulzitverbindung:**



**Sorbitverbindung:**

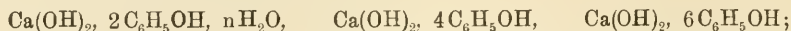


Nur wenig zahlreich sind bisher die Metallsalz- und Metallhydroxydverbindungen der Phenole; sie sind erst in den letzten Jahren aufgefunden worden.

<sup>1)</sup> A. Grün u. H. Nossowitsch, M. **37**, 409 [1916].

<sup>2)</sup> Sie stehen wohl in naher Beziehung zu den von J. Böeseken und seinen Mitarbeitern untersuchten Borsäureverbindungen der zyklischen cis-1,2-Glykole und der aromatischen o-Dioxyverbindungen, die man am einfachsten zu den inneren Komplexsalzen rechnet (Rec. **39**, 178 [1920]; **41**, 778 [1922]; B. **56**, 2409 [1923]).

Von Interesse sind zunächst die von Sseliwanoff<sup>1)</sup> entdeckten Kalziumhydroxydverbindungen

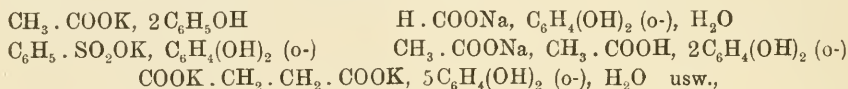


sie stellen sich ganz den Vereinigungen von Kalziumhydroxyd mit Alkoholen und Kohlehydraten an die Seite.

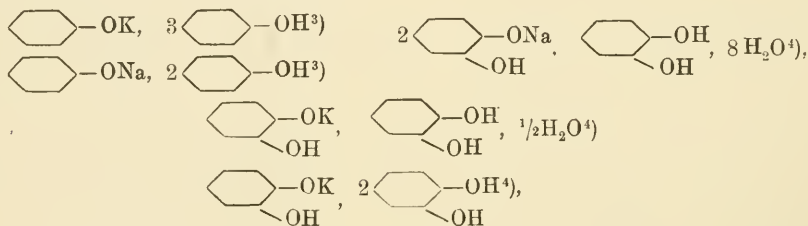
Weinland und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup> beschreiben zahlreiche Verbindungen der allgemeinen Formel



in denen X gleich Cl, Br, J, das Radikal R gleich  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  usw. sein kann. Ihnen schließen sich die Vereinigungen der Alkalisalze organischer Säuren mit Phenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phlorogluzin, Guajakol, Eugenol und Vanillin an<sup>3)</sup>, z. B.:



dann auch die Additionsprodukte:



die ihrerseits wiederum Beziehungen zu den von Tschelinzeff<sup>5)</sup> auf thermochemischem Wege nachgewiesenen Verbindungen zwischen Phenolen und Magnesiumphenolatjodiden aufweisen. Nach Tschelinzeff addiert ein Phenolat  $\text{RO-Mg-J}$  bis zu drei Molekülen eines Phenols, ohne daß aber diese Zahl bei jedem Phenol erreicht wird. Vor allem fehlt der Typus  $\text{RO-Mg-J}$ ,  $3\text{ROH}$  immer dann, wenn ein Ortho-Substituent vorhanden ist. So haben wir folgende höchste Typen:



<sup>1)</sup> F. Sseliwanoff, C. 1914, I, 110.

<sup>2)</sup> R. Weinland u. G. Bärlocher, B. 52, 148 [1919]; R. Weinland und W. Denzel, B. 47, 737, 2244, 2990 [1914].

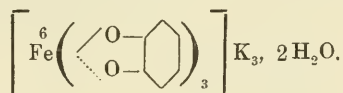
<sup>3)</sup> D.R.P. 156761; 157616 [1903].

<sup>4)</sup> R. Weinland u. G. Bärlocher, B. 52, 148 [1919]; R. Weinland u. W. Denzel, B. 47, 737, 2244, 2990 [1914].

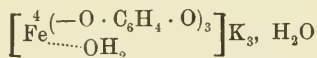
<sup>5)</sup> W. Tschelinzeff, C. 1914, I, 627.

Die meisten Alkohole vermögen die Phenole aus diesen Verbindungen zu verdrängen. Tschelinzeff zieht daher den Schluß, daß Magnesium im allgemeinen eine größere Affinität zum alkoholischen als zum phenolischen Sauerstoff hat.

Nach Reihlen müssen wir diesen verschiedenartigen Verbindungen von Phenolaten mit Phenolen auch einen Teil der von Weinland und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> untersuchten komplexen Brenzkatechinato-Schwermetallsäuren und ihrer Salze an die Seite stellen. Während Weinland in dem Salz  $\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ein inneres Metallkomplexsalz mit koordinativ sechswertigem Eisen erblickt:



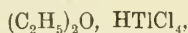
glaubt H. Reihlen<sup>2)</sup> diesem Salz die Formel:



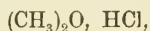
zuerteilen zu müssen (1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ist sehr fest gebunden). Da sich aber vom Resorzin und Hydrochinon keine entsprechenden Verbindungen ableiten, so ist die Weinlandsche Formulierung entschieden vorzuziehen.

### b) Verbindungen der Aether.

Das älteste in der Literatur beschriebene Oxoniumsalz eines einfachen Aethers ist das Tetrachlorothalliat<sup>1)</sup>



das 1864 von Nicklès<sup>3)</sup> dargestellt worden ist. Noch einfacher zusammengesetzt ist der Chlorwasserstoff-Methyläther



der, wie Friedel<sup>4)</sup> in einer sehr schönen Arbeit 1875 zeigte, auch in gasförmigem Zustand besteht, dort aber partiell in seine Komponenten gespalten ist<sup>5)</sup>. Bis zur nächsten Publikation über Säureverbindungen ätherartiger Substanzen vergingen wiederum etwa zehn Jahre. Im Jahre 1884 erschienen fast gleichzeitig zwei Arbeiten über Zineolhydrochloride und

<sup>1)</sup> R. Weinland u. K. Binder, B. 45, 148, 1113 [1912]; 46, 874 [1913]; R. Weinland u. W. Denzel, B. 47, 737 [1914]; R. Weinland u. E. Walter, Z. a. Ch. 126, 141 [1923].

<sup>2)</sup> H. Reihlen, Z. a. Ch. 123, 173 [1922]; 124, 275 [1922]; 132, 54 [1923].

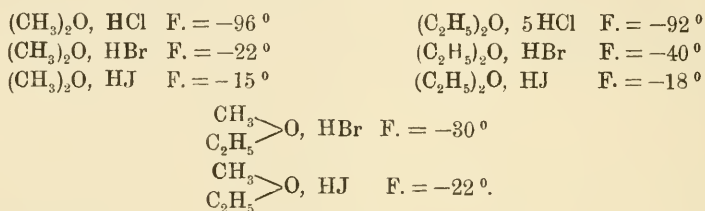
<sup>3)</sup> F. J. J. Nicklès, J. 1864, 252.

<sup>4)</sup> Ch. Friedel, Bl. 24, 160, 241 [1875]; B. 8, 642, 77 [1875]; C. 1875, 421, 500, 593.

<sup>5)</sup> Siehe hierzu auch O. Maaß u. D. M. Morrison, C. 1924, I, 1171; J. Shidei, C. 1926, I, 812.

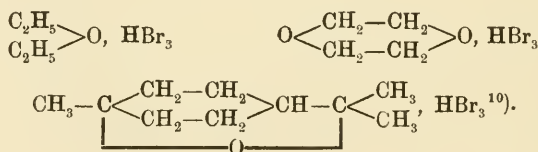
-hydrobromide. Hell und Ritter<sup>1)</sup> beschrieben die Salze  $C_{10}H_{18}O$ ,  $HCl$  und  $C_{10}H_{18}O$ ,  $HBr$ . Wallach und Braß<sup>2)</sup> das anomale Hydrochlorid  $2C_{10}H_{18}O$ ,  $HCl$ <sup>3)</sup>.

Auch in den folgenden Jahren blieben die Beobachtungen über Aethersalze zunächst vereinzelt<sup>4)</sup>, bis dann von 1904 ab McIntosh<sup>5)</sup>, zum Teil in Gemeinschaft mit Archibald und Maaß, zielbewußt die halogenwasserstoffsäuren Salze der einfachsten Aether darstellte und scharf charakterisierte. Folgende Verbindungen sind nunmehr bekannt:



Die Schmelzpunkte der meisten Salze, vor allem der Chloride, liegen recht tief; im übrigen steigen sie von den Chloriden zu den Jodiden stark an.

Nach Kehrmann und Falke<sup>6)</sup> sind auch die von Schützenberger<sup>7)</sup>, Würtz<sup>8)</sup> und Wallach<sup>9)</sup> als Bromverbindungen aufgefaßten roten Einwirkungsprodukte von Brom auf Aether, Diäthylendioxyd und Zineol in Wirklichkeit als Oxoniumsalze anzusprechen; sie leiten sich von der Bromwasserstoffsäure  $HBr_3$  ab:



<sup>1)</sup> C. Hell u. A. Ritter, B. **17**, 1977, 2609 [1884].

<sup>2)</sup> O. Wallach u. W. Braß, A. **225**, 298 [1884]; siehe auch O. Wallach u. E. Gildemeister, A. **246**, 281 [1888].

<sup>3)</sup> Ueber das Ferrozyanat des Aethyläthers siehe Étard u. Bémont, C. r. **99**, 972 [1884]; Browning, Soc. **77**, 1233 [1900]; Baeyer u. Villiger, B. **34**, 2688 [1901].

<sup>4)</sup> Erwähnt sei hier die von Baeyer u. Villiger dargestellte Verb. aus Isoamyläther und Kobaltizyanwasserstoff, B. **34**, 2688 [1901].

<sup>5)</sup> D. McIntosh, Am. Soc. **27**, 26 [1905]. C. **1905**, I, 588; **30**, 1097 [1908]. C. **1908**, II, 937; O. Maaß u. D. McIntosh, Am. Soc. **34**, 1273 [1912], C. **1913**, I, 695; E. H. Archibald u. D. McIntosh, Soc. **85**, 919 [1904], C. **1904**, II, 300, 585.

<sup>6)</sup> F. Kehrmann u. E. Falke, Helv. chim. acta **7**, 992 [1924].

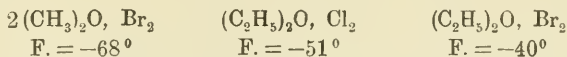
<sup>7)</sup> P. Schützenberger, Bull. [2] **19**, 8 [1873].

<sup>8)</sup> Ch. A. Würtz, A. ch. [3], **69**, 321 [1863].

<sup>9)</sup> O. Wallach u. W. Braß, A. **225**, 291 [1884].

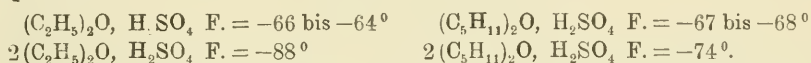
<sup>10)</sup> Ueber Verbindungen des Zineols mit Säuren siehe Voelkel, A. **87**, 315 [1853].

Nach wie vor werden wir aber die von Mc Intosh <sup>1)</sup> beschriebenen Verbindungen:

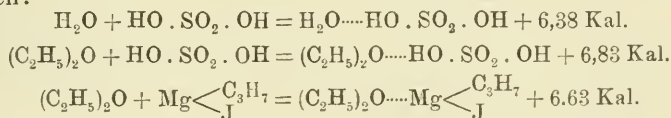


zu den Halogenadditionsprodukten der Aether rechnen und annehmen, daß in ihnen die Halogenmoleküle nebenvalenzartig an den Aethersauerstoff gebunden sind.

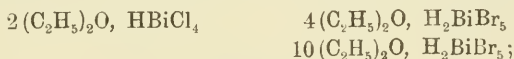
Sehr interessant sind auch die von Tschelinzeff und Koslow <sup>2)</sup> beschriebenen Sulfate der Aether, die, entsprechend der zweibasischen Natur der Schwefelsäure, den beiden Reihen A,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2A,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsprechen:



Aus der Arbeit von Tschelinzeff und Koslow sei als besonders erwähnenswert hervorgehoben, daß die Energieabgabe bei der Vereinigung von Aether mit Schwefelsäure der Größenordnung nach mit der Wärmemenge übereinstimmt, die bei der Addition von Wasser an Schwefelsäure, oder von Aether an Propylmagnesiumjodid frei wird. Wir haben also die auch koordinations-theoretisch durchaus vergleichbaren Reaktionen:



Zu den „anormalen“ Oxoniumsalzen der Aether gehören die von Schäfer und Hein <sup>3)</sup> beschriebenen Wismutverbindungen



in ihnen kommen auf je ein saures Wasserstoffatom zwei bzw. fünf Moleküle Aether.

Von den Metallsalzverbindungen der Aether seien hier zunächst die von M. Bergmann <sup>4)</sup> dargestellten Verbindungen zyklischer Aether mit Kaliumpolyjodid  $\text{KJ}_5$  erwähnt:



<sup>1)</sup> D. Mc Intosh, P. Ch. S. **21**, 64, 120 [1905]; C. **1905**, I, 921, 1459.

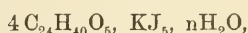
<sup>2)</sup> W. Tschelinzeff u. N. Koslow, C. **1915**, I, 828.

<sup>3)</sup> K. Schäfer u. Fr. Hein, Z. a. Ch. **100**, 249 [1917].

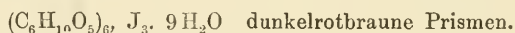
<sup>4)</sup> M. Bergmann, B. **57**, 753 [1924].



Sie bilden tief blauschwarze, in der Durchsicht braune Kristalle, die deshalb von ganz besonderem Interesse sind, weil sie nach Bergmann konstitutionelle Beziehungen zu der blauen Jodstärke aufweisen, die man am einfachsten als Molekülverbindung auffaßt<sup>1)</sup>. Wie F. Mylius<sup>2)</sup> schon im Jahre 1887 nachgewiesen hat, liegt in der Jodstärke, je nachdem ob man zu ihrer Darstellung eine Lösung von Jod in wäßrigem Jodkalium oder von Jod in Jodwasserstoffsäure verwendet, eine Vereinigung von Stärke mit  $\text{KJ}_5$  bzw.  $\text{HJ}_5$  vor (Jod allein gibt überhaupt keine Jodstärke); sie ist vielleicht ähnlich zusammengesetzt wie die ebenfalls von Mylius untersuchte Verbindung von  $\text{KJ}_5$  mit Cholsäure:



die aus schönen, in der Durchsicht blauen Kristallen mit gelbem Metallglanz besteht. Ueber die Natur der von H. Pringsheim und Fr. Eißler<sup>3)</sup> isolierten Jodverbindungen der kristallisierten Amylosen (der Einwirkungsprodukte von *Bacillus macerans* auf Stärke) ist das letzte Wort noch nicht gesprochen; die Autoren erteilen ihnen Formeln wie die folgenden:

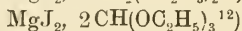
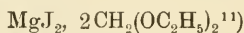
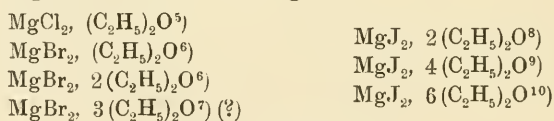


$\beta$ -Hexamylose



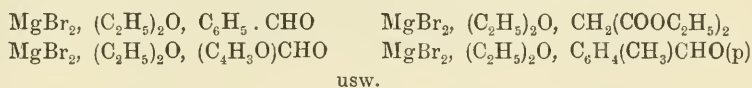
Tetramylose

Besonders zahlreich sind die Verbindungen ätherartiger Substanzen mit den Salzen zweiwertiger Metalle. Wir beginnen mit einer Aufzählung der Magnesiumsalzverbindungen<sup>4)</sup>:

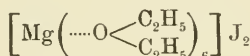


<sup>1)</sup> Siehe hierzu aber die Ansichten von P. Karrer, in seinem Buch: „Polymere Kohlenhydrate“ [1925]; Karrer glaubt die Jodstärke zu den Adsorptionsverbindungen rechnen zu müssen (Seite 26 ff.). <sup>2)</sup> F. Mylius, B. **20**, 683, 688 [1887]; siehe auch E. G. Rouvius, C. r. **118**, 743 [1894]. <sup>3)</sup> H. Pringsheim u. Fr. Eißler, B. **46**, 2968 [1913]; B. **47**, 2565 [1914]; siehe auch H. Pringsheim u. A. Steingroever, B. **57**, 1579 [1924]. <sup>4)</sup> J. Meisenheimer, E. Pieper u. H. Lange geben neuerdings eine elegante neue Methode zur Gewinnung der Magnesiumsalzätherate an; auch beschreiben sie Ätherate der Magnesiumsalze  $\text{MgXY}$ ; Z. a. Ch. **147**, 331 [1925]. <sup>5)</sup> N. Domanitzki, C. **1916**, II, 313. <sup>6)</sup> B. N. Menschutkin, C. **1906**, I, 1868; Z. a. Ch. **49**, 34 [1906]. <sup>7)</sup> N. Zelinsky, C. **1903**, II, 277; Verb. als Flüssigkeit beschrieben. <sup>8)</sup> B. N. Menschutkin, C. **1903**, II, 1237; Z. a. ch. **49**, 34 [1906]; E. Blaise, C. r. **139**, 1211 [1904]; C. **1905**, I, 346; N. Zelinsky, C. **1903**, II, 277; J. Meisenheimer u. J. Casper, B. **54**, 1660 [1921]. <sup>9)</sup> Wl. Tschelinzeff, B. **39**, 774 [1906]; eine Analyse ist nicht mitgeteilt. <sup>10)</sup> W. Biltz, Z. a. ch. **119**, 117 (Anmerkung) [1921]. <sup>11)</sup> u. <sup>12)</sup> E. Blaise, C. r. **139**, 1211 [1904]; **140**, 661 [1905].

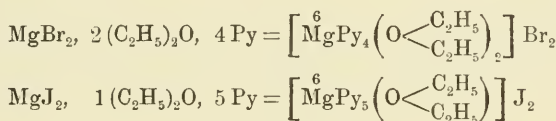
In ihnen sind als organische Komponenten der gewöhnliche Aether, das Azetal des Formaldehyds und der Orthoameisensäureester, als anorganische Komponenten Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid und Magnesiumjodid enthalten. Im allgemeinen gehören diese Verbindungen, wie auch die von Ahrens und Stapler<sup>1)</sup> beschriebenen Mischtypen:



zu den reinen Anlagerungsverbindungen; nur das Hexaätherat des Magnesiumjodids müssen wir als Einlagerungsverbindung mit koordinativ sechswertigem Magnesium

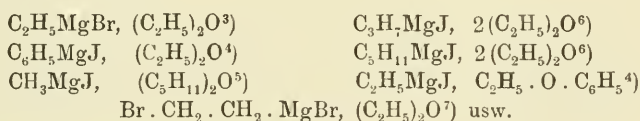


auffassen. Die von G. Spacu<sup>2)</sup> dargestellten pyridinhaltigen Aetherate:

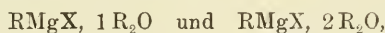


ordnen sich ebenfalls der Koordinationszahl 6 des Magnesiums unter.

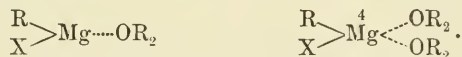
Den Aetheraten der Magnesiumsalze  $\text{MgX}_2$  sind die Aetherate der Alkylmagnesiumhalogenide  $\text{RMgX}$  an die Seite zu stellen. Wie die folgenden Beispiele zeigen:



besitzen sie die allgemeinen Formeln:



die im Sinne der Koordinationslehre folgendermaßen zu schreiben sind<sup>8)</sup>:

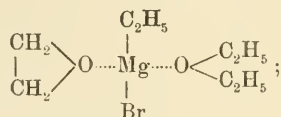


Sie, und nicht die ätherfreien Halogenide, müssen wir als die eigentlichen Träger der Grignardschen Reaktionen betrachten, auf die im

<sup>1)</sup> F. B. Ahrens u. A. Stapler, B. 38, 3259 [1905]; diese Verbindungen sind für die Theorie der Grignard Reaktionen von Wichtigkeit (siehe den Abschnitt über den Mechanismus der chem. Reaktionen). <sup>2)</sup> G. Spacu, C. 1922, I, 314. <sup>3)</sup> E. Blaise, C. r. 132, 839 [1901]; C. 1901, I, 1000. <sup>4)</sup> Wl. Tschelinzeff, C. r. 144, 88 [1907]; C. 1907, I, 943. <sup>5)</sup> Th. Zerewitinoff, B. 41, 2244 [1908]. <sup>6)</sup> Wl. Tschelinzeff, C. 1906, II, 1483. <sup>7)</sup> F. B. Ahrens u. A. Stapler, B. 38, 1296, 3259 [1905]. <sup>8)</sup> Siehe hierzu J. Meisenheimer u. J. Casper, B. 54, 1655 [1921]; diese koordinations-theoretische Formulierung ist schon in der ersten Auflage des vorliegenden Buches angewandt worden.

Abschnitt über den „Mechanismus chemischer Reaktionen“ noch näher eingegangen werden soll.

Hier sei nur noch auf die Vereinigung von Aethylmagnesiumbromid mit Aether und Aethylenoxyd hingewiesen:



sie stellt eine echte Molekülverbindung dar, die mit Wasser in Aether, Aethan, freies Aethylenoxyd und basisches Magnesiumsalz zerfällt<sup>1)</sup>.

Die von R. Willstätter<sup>2)</sup> aufgefundenen Aetherate einiger magnesiumhaltiger Abbauprodukte der Chlorophylle, wie des Glaukophyllins und des Rhodophyllins, die den Aether recht fest gebunden enthalten, müssen wir ebenfalls zu den Aetheraten salzartiger Magnesiumverbindungen rechnen.

Ueber die wichtigsten Aetherate der übrigen Metall- und Metalloidalogenide möge die folgende tabellarische Zusammenstellung orientieren:

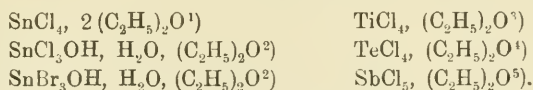
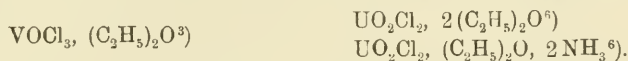
Aetherate der Verbindungen  $\text{MeX}_2$ :

$\text{CaCl}_2, \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2^3)$	$\text{BeCl}_2, 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^4)$
$\text{CaCl}_2, \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^3)$	$\text{ZnJ}_2, 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^5)$
	$\text{HgBr}_2, 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^6)$
$\text{CdJ}_2, 2 \text{Zineol}^7)$	
$\text{ZnJ}_2, 2 \text{Zineol}^7)$	

Aetherate der Verbindungen  $\text{MeX}_3$ :

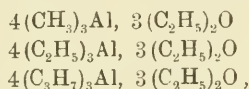
$\text{BF}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^8)$	$\text{PBr}_3, \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} - \text{CH}_2^{13})$
$\text{BF}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^8)$	$\text{O}$
$\text{AlCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^9)$	$\text{SbBr}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{14})$
$\text{AlBr}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{10})$	$\text{SbBr}_3, 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{14})$
$\text{AlBr}_3, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}^{11})$	$\text{BiBr}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, 2 \text{H}_2\text{O}^{14})$
$\text{AlBr}_3, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3^{11})$	$\text{TiCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{15})$
$\text{AlJ}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{12})$	$2 \text{TiBr}_3, 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{16})$

<sup>1)</sup> E. Blaise, C. r. **134**, 552 [1902]; V. Grignard, Bl. (3) **29**, 944 [1903]; J. Meisenheimer, A. **442**, 180 [1925]. <sup>2)</sup> R. Willstätter u. A. Stoll, „Untersuchungen über Chlorophyll“, Berlin 1913, S. 354 u. 355; R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, A. **358**, 231 [1908]. <sup>3)</sup> B. Menshutkin, C. **1906**, II, 1716. <sup>4)</sup> A. Atterberg, B. **9**, 856 [1876]; R. Fricke u. L. Havestadt, Z. a. Ch. **146**, 124 [1925]. <sup>5)</sup> E. Blaise, C. r. **140**, 661 [1905]; C. **1905**, I, 1082. <sup>6)</sup> M. J. Nicklès, J. **1864**, 252. <sup>7)</sup> R. H. Pickard u. J. Kenyon, Soc. **91**, 900 [1907]. <sup>8)</sup> M. V. Gasselin, A. ch. (7) **3**, 28, 30 u. 48 [1894]; C. **1892**, I, 736; **1893**, II, 237. <sup>9)</sup> J. W. Walker u. A. Spencer, Soc. **85**, 1106 [1904]; C. **1904**, II, 976. <sup>10)</sup> M. J. Nicklès, l. c.; W. Plotnikow, C. **1907**, II, 133. <sup>11)</sup> E. P. Kohler, Am. **27**, 241 [1902]; C. **1902**, I, 1291. <sup>12)</sup> N. Domanizki, C. **1915**, I, 982. <sup>13)</sup> Hanriot, Bl. **32**, 551 [1879]. <sup>14)</sup> M. J. Nicklès, C. r. **52**, 396 [1861]; J. **1861**, 594. <sup>15)</sup> R. J. Meyer, Z. a. Ch. **24**, 238 [1900]. <sup>16)</sup> M. J. Nicklès, J. **1864**, 252.

Aetherate der Verbindungen  $\text{MeX}_4$  und  $\text{MeX}_5$ :Aetherate der Verbindungen  $\text{MeOX}_3$  und  $\text{MeO}_2\text{X}_2$ :

Im einzelnen ist über diese Verbindungen, die wir sämtlich zu den reinen Anlagerungsverbindungen rechnen müssen, wenig zu sagen. Sie verdienen aber eine eingehendere Untersuchung. Hat doch z. B. Blaise<sup>7)</sup> gefunden, daß die Zinkjodidverbindung  $\text{ZnJ}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  mit Benzoylchlorid leicht unter Bildung von Aethyljodid und Benzoesäure-äthylester reagiert<sup>8)</sup>.

Eine besondere Klasse von Aetheraten bilden die Aetherverbindungen der Metallalkyle, über die in jüngster Zeit Krause und Wendt<sup>9)</sup> berichtet haben. Sie beschreiben die Verbindungen:

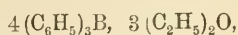


die so außerordentlich beständig sind, daß sie sich trotz ihrer verhältnismäßig hohen Siedepunkte (sie siedeten 20–25° höher als die ätherfreien Verbindungen) bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck destillieren lassen, ohne daß Aether abgegeben wird. Wahrscheinlich haben wir es hier mit Molekülverbindungen zu tun, die auch im Gaszustand beständig sind.

Eigenartig ist ihre anomale Zusammensetzung, zumal Aluminiumchlorid die normal zusammengesetzte Verbindung  $\text{AlCl}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  gibt. Ob die ebenfalls ziemlich beständige Verbindung von Bortriphenyl und Aether die einfache Zusammensetzung  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  hat, wie die Entdecker Hilpert und Grüttner<sup>10)</sup> glauben, oder aber — was Krause und Wendt für möglich halten — die Formel:

<sup>1)</sup> Fr. Kuhlmann, A. **33**, 106, 192 [1840]; B. Lewy, J. pr. **36**, 146 [1845]; C. r. **21**, 371 [1845]; P. Pfeiffer, Z. a. Ch. **87**, 343 [1914]. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer, B. **38**, 2466 [1905]. <sup>3)</sup> P. P. Bedson, A. **180**, 236 [1876]. <sup>4)</sup> E. Rust, B. **30**, 2828 [1897]. <sup>5)</sup> W. C. Williams, B. **9**, 1135 [1876]. <sup>6)</sup> Fr. F. Regelsberger, A. **227**, 122 [1885]. <sup>7)</sup> E. Blaise, C. r. **140**, 661 [1905]. <sup>8)</sup> Von großem Interesse wären auch vergleichende Affinitätsmessungen bei den Aetheraten, zumal sich bei einigen von ihnen die Aethermoleküle leicht ganz oder teilweise gegen andere Moleküle austauschen lassen (siehe hierzu z. B. die Arbeit von Ahrens u. Stapler, B. **38**, 3259 [1905]). <sup>9)</sup> E. Krause u. B. Wendt, B. **56**, 466 [1923]. <sup>10)</sup> S. Hilpert u. G. Grüttner, B. **45**, 2831 [1912].





bleibt noch zu entscheiden.

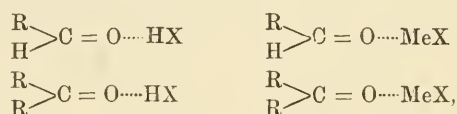
Die theoretische Bedeutung dieser Aetherate liegt vor allem darin, daß sie überhaupt nicht anders als koordinations-theoretisch gedeutet werden können und so für die wichtigen, naheverwandten ätherhaltigen Grignard-Verbindungen die obigen Formulierungen sicherstellen.

### 3. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, III. Teil<sup>1)</sup>.

Verbindungen der Aldehyde und Ketone.

#### a) Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen<sup>2)</sup>.

Die Frage nach der Konstitution der Säure- und Salzverbindungen der Aldehyde und Ketone ist weiter oben (Teil I) dahin beantwortet worden, daß im allgemeinen die Säure- und Salz-moleküle an den Carbonylsauerstoff gebunden sind. Wir haben also die Formeln:



von denen die Formeln der Säureverbindungen, falls es sich um echte Salze handelt, folgendermaßen „salzartig“ geschrieben werden können:



Nun spielen aber bei diesen Molekülverbindungen besonders diejenigen eine große Rolle, die außer dem Carbonyl noch Aethylenlücken und Methoxy- oder Aminogruppen enthalten, so daß wir zunächst untersuchen müssen, ob auch diese Atomgruppen für die Anlagerung von Salz und Säure in Betracht kommen. Außerdem bedarf die Frage der Erörterung, ob bei den vielfach recht tieffarbigen aromatischen Verbindungen der Reihe etwa chinoide Umlagerungen eine wesentliche Rolle spielen.

Um die Frage nach der Beteiligung der Aethylenlücken und Methoxyle an der Bindung der anorganischen Komponente zu lösen, kann man folgenden Weg einschlagen: Man vergleicht die Zusammensetzung der Molekülverbindungen gesättigter methoxylfreier Ketone (bzw.

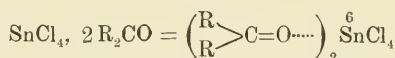
<sup>1)</sup> Anhangsweise sei hier auf die beiden Verbindungen:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  (Beilst. III, Bd. \*II, 479) und  $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$ ,  $\text{FeCl}_3$  (K. A. Hofmann u. K. Ott, B. 40, 4930 [1907]) hingewiesen, bei denen es sich wohl auch um Affinitätsabsättigungen am Sauerstoff handelt.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu auch die abweichenden Ansichten von Vorländer; D. Vorländer u. E. Eichwald, B. 56, 1150 [1923]; D. Vorländer, B. 58, 118 [1925]; siehe ferner auch A. Hantzsch, B. 55, 953 [1922].



Aldehyde) mit der Zusammensetzung der Molekülverbindungen ungesättigter bzw. methoxylhaltiger Ketone. Addieren außer dem Karbonyl auch die Äthylenlücken und Methoxyle, so muß das im Molekularverhältnis der Komponenten klar zum Ausdruck kommen. Ist aber nur das Karbonyl Träger des Addenden, so muß das Molekularverhältnis für alle Verbindungen konstant, also unabhängig von der Zahl und Lage der Äthylenlücken und Methoxyle sein.

Um diesen Gedankengang experimentell prüfen zu können, ist es unbedingt erforderlich, solche Salze und Säuren zu wählen, die mit den einfacheren Aldehyden und Ketonen erfahrungsgemäß Verbindungen von übereinstimmendem Typus geben. Als solche Addenden haben sich Zinn-tetrachlorid und Ueberchlorsäure bewährt. Entsprechend der Koordinationszahl 6 für Zinn sind die  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen gesättigter, methoxylfreier Ketone fast ausnahmslos nach der Formel:

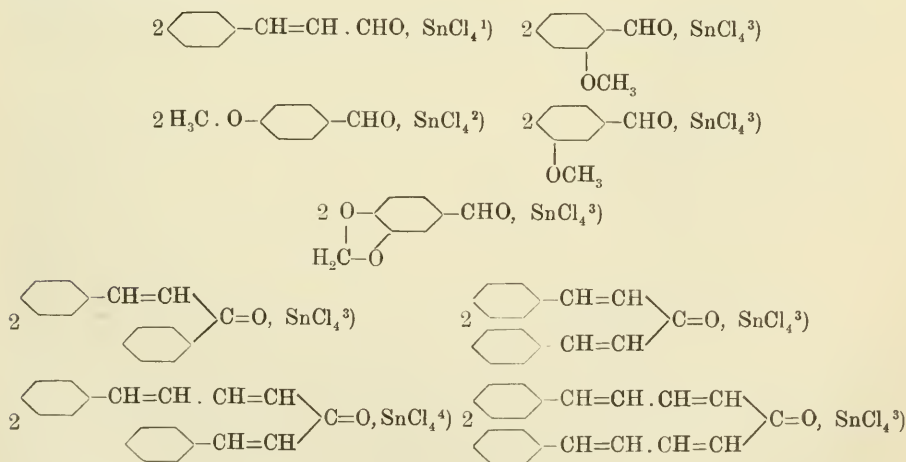


zusammengesetzt. Die Perchlorate der Ketone entsprechen im allgemeinen der einfachen Formel:



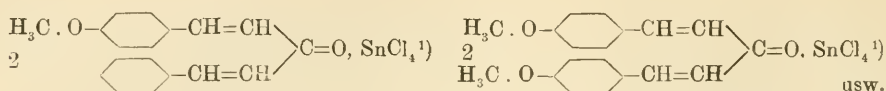
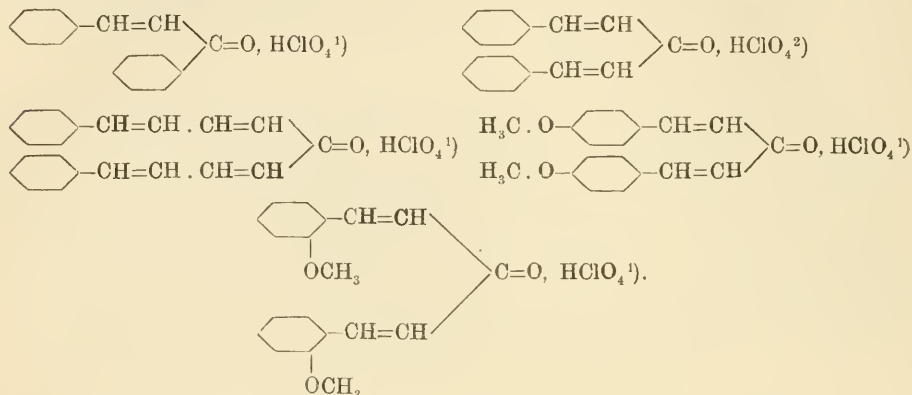
Ueber die Zusammensetzung der  $\text{SnCl}_4$ - und  $\text{HClO}_4$ -Verbindungen ungesättigter und methoxylhaltiger Aldehyde und Ketone orientiert die folgende Tabelle:

#### $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen.

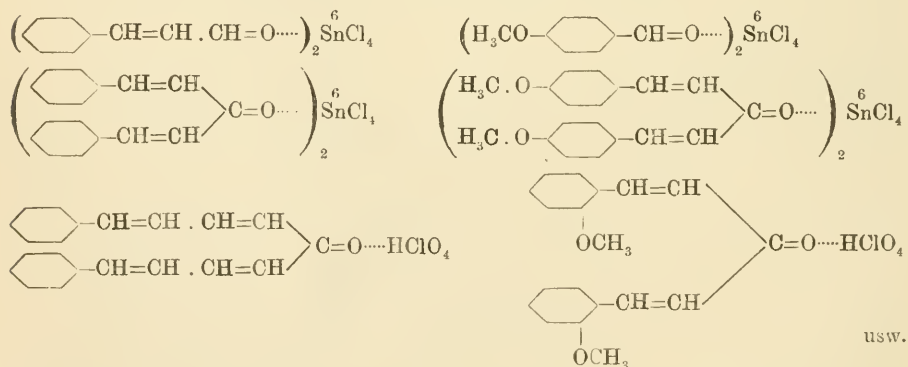


<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **376**, 285 [1910]; A. Rosenheim u. W. Levy, B. **37**, 3667 [1904].

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, l. c. <sup>3)</sup> P. Pfeiffer, A. **383**, 92 [1911]. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 253 [1916].

HClO<sub>4</sub>-Verbindungen.

Dieser Zusammenstellung entnehmen wir die Tatsache, daß das Molekularverhältnis zwischen anorganischer und organischer Komponente ganz unabhängig von der Zahl und Lage der Äthylenlücken und Methoxyle ist, so daß wir den Schluß ziehen dürfen, daß diese Gruppen an der Bindung der SnCl<sub>4</sub>- bzw. HClO<sub>4</sub>-Moleküle nicht direkt beteiligt sind. Wir kommen so zu den Konstitutionsformeln:



Dieses Resultat dürfen wir wohl bei der weitgehenden Uebereinstimmung, die die verschiedenartigsten Metallsalz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone untereinander zeigen, verallgemeinern und auf alle diese Verbindungen anwenden<sup>3)</sup>. Auch die Salze mit Schwefelsäure und mit den Halogenwasserstoffsäuren bilden keine Ausnahme,

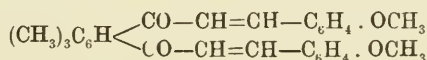
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 412, 253 [1916]. <sup>2)</sup> K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, B. 42, 4856 [1909]. <sup>3)</sup> Bestimmte Metallsalze (z. B. AlBr<sub>3</sub>) zeigen ein Sonderverhalten (noch nicht veröffentlichte Untersuchung).

obgleich sie vielfach mehr als ein Äquivalent Säure auf einen Karbonsauerstoff enthalten. A priori läge es ja nahe anzunehmen, daß bei ihnen die „überschüssigen“ Säuremoleküle an die Methoxyle bzw. Äthylenlücken gebunden sind. Aber abgesehen davon, daß auch die methoxylfreien gesättigten Ketone solche „anormalen“ Säureverbindungen geben, hat sich zeigen lassen, daß die Farben der Schwefelsäurelösungen der ungesättigten Methoxyketone weitgehend mit den Farben entsprechender Ueberchlorsäurelösungen übereinstimmen, und daß beide Lösungsreihen den gleichen Farbgesetzen gehorchen<sup>1)</sup>. Diese Tatsache läßt sich aber, da die Perchlorate nie überschüssige Säure enthalten, die an ein Methoxyl oder eine Äthylenlücke gebunden sein könnte, nur so deuten, daß auch in den Sulfaten mit überschüssiger Schwefelsäure diese Gruppen frei sind<sup>2)</sup>.

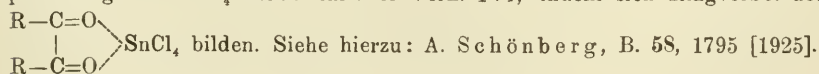
Ueber die Bindung der überschüssigen Säuremoleküle in diesen Verbindungen ist schon näheres auf Seite 35 mitgeteilt worden. Wir haben gesehen, daß in ihnen die einzelnen Säuremoleküle direkt aneinander gekettet sind, die Säure sich also in polymerer Form an den Karbonsauerstoff anlagert.

Bei den Hydrohalogeniden ungesättigter Ketone tritt noch die weitere Komplikation hinzu, daß in mehreren Fällen isomere Verbindungen existieren, von denen die eine Form jedesmal farblos, die andere aber intensiv farbig ist. Diese Verhältnisse sind nun, vor allem durch die Arbeiten von F. Straus<sup>3)</sup>, dahin aufgeklärt worden, daß nur die farbigen Formen, die in ihren farbchemischen Eigenschaften weitgehend mit den Perchloraten und Sulfaten übereinstimmen, als Oxoniumsalze zu betrachten sind, während in den farblosen, isomeren Verbindungen die Säuremoleküle rein valenzmäßig die Äthylenlücken absättigen. Interessanterweise gehen die isomeren Formen leicht ineinander über.

Aus den so sicher gestellten Konstitutionsformeln der Salz- und Säureverbindungen gesättigter, ungesättigter und methoxylhaltiger Ketone müssen wir den Schluß ziehen, daß Ketone mit zwei Karbonylen im Maximum zwei Moleküle einer Säure bzw. eines Salzes addieren werden<sup>4)</sup>. Systematische Untersuchungen liegen in dieser Richtung noch nicht vor; immerhin hat sich feststellen lassen, daß Dianisaldiazetylmesitylen:



<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 280, 283 [1916]. <sup>2)</sup> Siehe hierzu aber die Ansichten von F. Kehrman u. J. Effront, B. **54**, 417 [1921]. <sup>3)</sup> J. Thiele u. F. Straus, B. **36**, 2376 [1903]; F. Straus, B. **37**, 3277 [1904]. <sup>4)</sup> Benzil, p-Tolil und p-Anisil geben  $\text{SnCl}_4$ -Verbb. im Mol.-Verh. 1:1, indem sich Ringverbb. des Typus:



zwei Moleküle Ueberchlorsäure addiert<sup>1)</sup> und daß p-Diazetylbenzol zwei Moleküle  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aufnimmt<sup>2)</sup>, im Gegensatz zum Monoazetylbenzol, welches nur ein solches anlagert<sup>3)</sup>, und daß Diazetylmesitylen zwei Moleküle  $\text{AlBr}_3$  addiert, Monoazetylmesitylen aber nur eins<sup>4)</sup>.

Ein ganz anderes Verhalten als die methoxylhaltigen gesättigten und ungesättigten Ketone zeigen die entsprechenden Verbindungen mit Aminogruppen. Während sich die Methoxyle nach obigem an der Addition von Säuren nicht beteiligen, lagern die Aminogruppen, entsprechend ihrer relativ stark basischen Natur, glatt Säuren an. Das geht einwandfrei aus der Tatsache hervor, daß die Zahl der Ueberchlorsäuremoleküle, die von einem Aminoketon gebunden wird, gleich der Summe vorhandener Amino- und Ketogruppen ist. Von den Monoamino-monoketonen werden im Maximum zwei, von den Diamino-monoketonen im Maximum drei Moleküle Ueberchlorsäure addiert. Nur in wenigen Fällen werden diese Zahlen nicht erreicht, überschritten werden sie nie<sup>5)</sup>.

Die Zusammensetzung der Maximaltypen der Aminoketonosalze steht also in bester Uebereinstimmung mit unserer Grundannahme, daß die Restaffinitäten organischer Moleküle weitgehend lokalisiert sind. Die folgenden Salze sind bisher dargestellt worden:

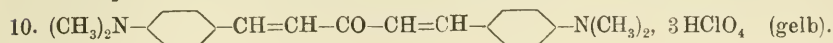
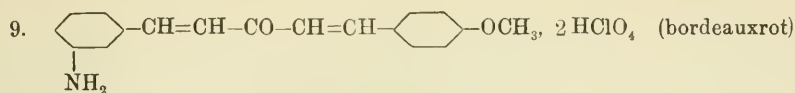
#### Aminochalkonsalze.

1.  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $2\text{HClO}_4$  (braunorange)
2.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $2\text{HClO}_4$  (orange gelb)
3.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $2\text{HClO}_4$  (orange gelb)
4.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $2\text{HClO}_4$  (orangefarben).

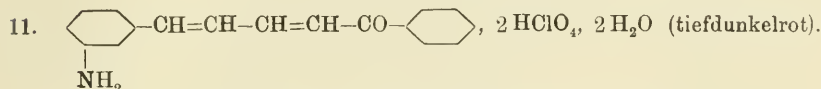
#### Aminodibenzalazetonsalze.

5.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $2\text{HClO}_4$  (orangebraun)
6.  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $2\text{HClO}_4$  (fast schwarz, blauschillernd)
7.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $2\text{HClO}_4$  (violett schwarz)
8.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $2\text{HClO}_4$  (ockergelb)

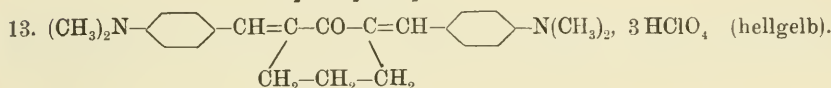
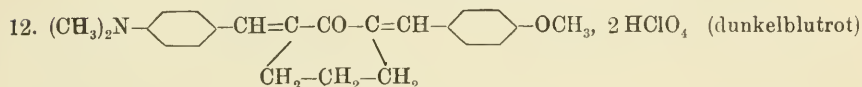
<sup>1)</sup> K. Kolbach, Dissertation, Bonn 1925. <sup>2)</sup> A. Klages u. G. Lickroth, B. **32**, 1562 [1899]. <sup>3)</sup> A. Klages u. P. Allendorff, B. **31**, 1300 [1898]. <sup>4)</sup> E. P. Kohler, Am. **27**, 251 [1902]. <sup>5)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, A. **441**, 228 [1925].



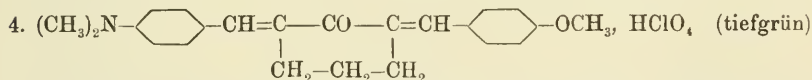
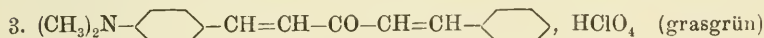
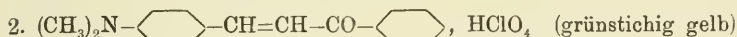
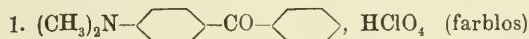
A minozinnamylidenazetophenonsalz.



Aminodibenzalzyklohexanonsalze.



Außer diesen Maximaltypen der Aminoketonsalze existieren noch zahlreiche Verbindungen mit geringerem Säuregehalt. In diesen Salzen, von denen hier einige aufgezählt seien <sup>1)</sup>:



kann das Säuremolekül, entsprechend unseren theoretischen Anschauungen, entweder am Carbonyl oder aber an der Aminogruppe sitzen. Die nähere Erörterung dieser Frage soll erst weiter unten bei der Besprechung der Farbenerscheinungen der Salz- und Säureverbindungen der Ketone geschehen.

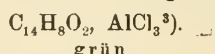
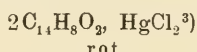
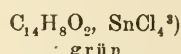
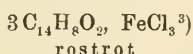
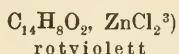
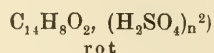
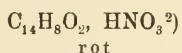
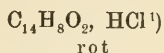
Für die tieffarbigten Oxoniumsalze ungesättigter Ketone ist mehrfach, in einer starken Ueberschätzung der Bedeutung chinoider Strukturen für das Auftreten von Farbe, angenommen worden, daß ihre Bildung mit einer chinoiden Umlagerung verknüpft sei. Nun hat aber Kurt H. Meyer <sup>2)</sup> gezeigt, daß auch die Chinone Metallsalze und Säuren unter starker Farbvertiefung addieren; eine Erklärung der Farbvertiefung durch

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, l. c. <sup>2)</sup> Kurt H. Meyer, B. 41, 2568 [1908].

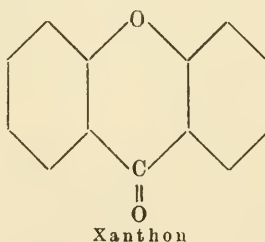
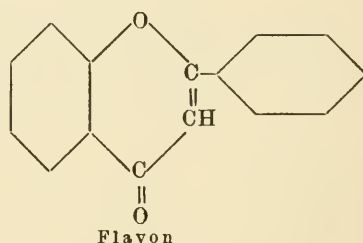
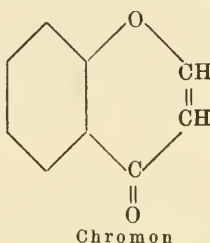
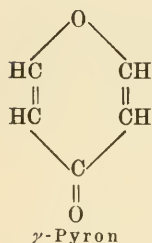


Annahme chinoider Umlagerungen führt also nicht zum Ziel. Damit ist aber nicht gesagt, daß Umlagerungsreaktionen bei Salz- und Säureanlagerungen prinzipiell ausgeschlossen sind; doch sollte man sie erst dann annehmen, wenn chemische oder physikochemische Tatsachen sie unbedingt verlangen.

Verbindungen des Phenanthrenchinons:



Schließlich bedarf noch die Frage nach der Konstitution der Salz- und Säureverbindungen des  $\gamma$ -Pyrons, Chromons, Flavons und Xanthon und ihrer Derivate einer näheren Erörterung<sup>4)</sup>.



Ist bei diesen Additionsprodukten die anorganische Komponente an den Karbonylsauerstoff oder aber an den ätherartig gebundenen Sauerstoff gebunden, oder haben etwa beide Sauerstoffatome Metallsalz- bzw. Säuremoleküle aufgenommen?

Obwohl nun gerade die Entdeckung der Säureverbindungen des Dimethylpyrons die Veranlassung zur eingehenden Untersuchung der Oxoniumsalze gegeben hat, so ist doch bis jetzt keine vollständige Klärung

<sup>1)</sup> D. Vorländer, A. **341**, 25 [1905].

<sup>2)</sup> F. Kehrman u. M. Mattisson, B. **35**, 343 [1902].

<sup>3)</sup> Kurt H. Meyer, B. **41**, 2568 [1908].

<sup>4)</sup> Ueber die Halochromie der Chromanone und Thiochromanone siehe F. Arndt u. J. Pusch, B. **58**, 1648 [1925].

dieser Frage erzielt worden. Viele Forscher neigen heute dazu, den Brückensauerstoff für die Bindung von Salz und Säure verantwortlich zu machen. Ich persönlich möchte den gegenteiligen Standpunkt vertreten.

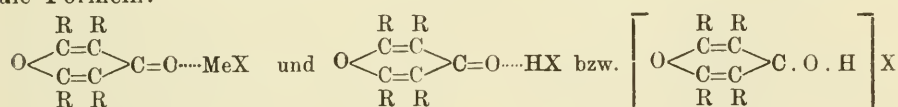
Daß nur eines der beiden Sauerstoffatome für die Additionsreaktionen in Betracht kommt, geht aus der Zusammensetzung der  $\text{SnCl}_4$ - und  $\text{HClO}_4$ -Verbindungen der Pyrone hervor, die ganz der Zusammensetzung der Verbindungen einfacher Ketone entspricht:



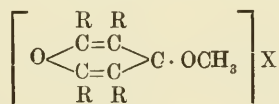
Auch die übrigen bisher bekannten Molekülverbindungen der Pyronreihe lassen sich zwanglos unter der Voraussetzung eines additionsfähigen Sauerstoffatoms formulieren.

Unsere Annahme, daß dieses Sauerstoffatom der Karbonylsauerstoff ist, stützt sich zunächst auf die Tatsache, daß erfahrungsgemäß dem Karbonylsauerstoff eine bedeutend größere Affinität zu Metallsalzen und Säuren zukommt als dem Aethersauerstoff<sup>5)</sup>. Dann ist zu berücksichtigen, daß wir eine Reihe von Pyronsalzen, vor allem in der Flavonreihe, kennen, die tiefer farbig als ihre Grundkörper sind. Solche Farbvertiefungen treten zwar häufig bei Ketonen, aber nach unseren bisherigen Erfahrungen nie bei Aethern auf.

Ich möchte also für die Salz- und Säureverbindungen der Pyrone die Formeln:



vorschlagen. Die „Salzformel“ der Säureverbindungen ist in etwas anderer Schreibweise zuerst von Hantzsch<sup>6)</sup> aufgestellt worden, der auf die weitgehende Uebereinstimmung der Pyronsalze mit den Methoxypyroxoniumsalzen:



und den Pyridoniumsalzen hingewiesen hat.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **383**, 144, 143 [1911].

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, l. c.; M. Gomberg, L. H. Cone u. L. P. Kyriakides, A. **376**, 233 [1910].

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 317 [1916].

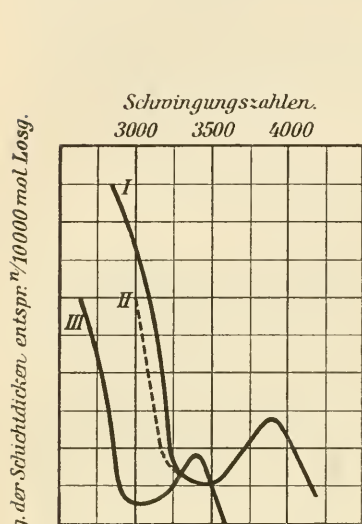
<sup>4)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher, B. **43**, 178 [1910].

<sup>5)</sup> Siehe z. B. die obigen Erörterungen über die Salze der Methoxyketone.

<sup>6)</sup> A. Hantzsch, B. **52**, 1535 [1919]; siehe auch A. Baeyer, B. **43**, 2339 [1910].

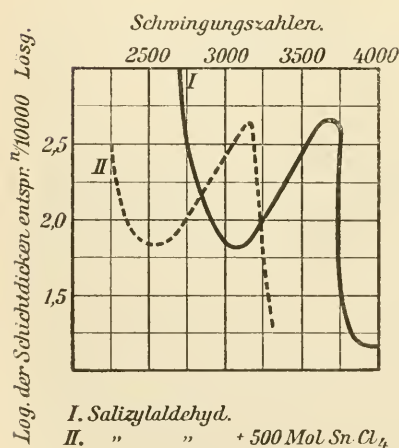
## b) Die Halochromieerscheinungen und ihre Gesetzmäßigkeiten.

Im vorhergehenden ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Salz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone vielfach



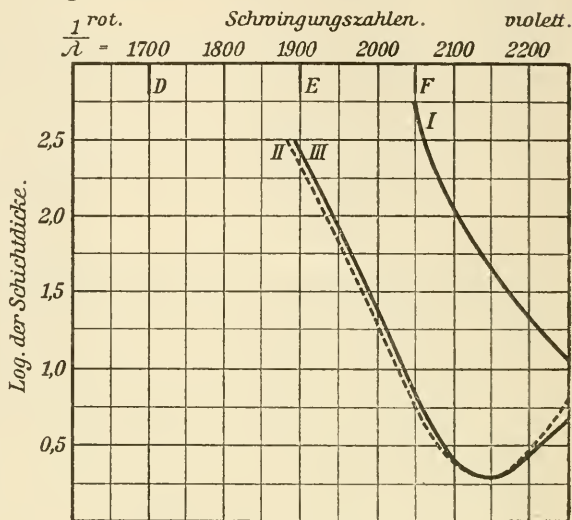
- I. Zimtaldehyd.  
 II. " " + 20 Mol.  $\text{SnCl}_4$   
 III. " " + 850 " " "

Kurve 1.



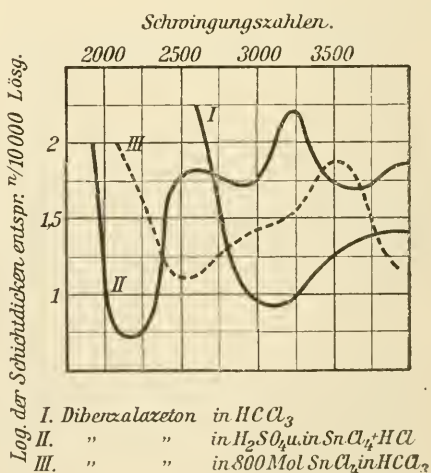
- I. Salizylaldehyd.  
 II. " " + 500 Mol  $\text{SnCl}_4$

Kurve 2.



- I. Fuchson in  $\text{HCCl}_3$   
 II. Fuchson in  $\text{HCCl}_3 + \text{SnCl}_4$   
 III. Fuchson in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Kurve 3.



- I. Dibenzalacetone in  $\text{HCCl}_3$   
 II. " " in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$   
 III. " " in 800 Mol  $\text{SnCl}_4$  in  $\text{HCCl}_3$

Kurve 4.

tieferfarbig als ihre Komponenten sind. Die Anlagerung von Säure und Salz an Carbonylverbindungen ist also mit einer ganz charakteristischen Änderung der Absorptionsspektren verbunden, wie sich sehr schön an

den obenstehenden einfachen Beispielen<sup>1)</sup> erkennen läßt, nach denen zum mindesten ein Absorptionsband des Ketons oder Aldehyds durch die Anlagerung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_4$  nach längeren Wellen hin verschoben und meist auch stark vertieft ist.

Die nähere Untersuchung dieser Farbvertiefungen, der sogenannten Halochromieerscheinungen<sup>2)</sup>, die sowohl bei aliphatischen<sup>3)</sup>, wie namentlich auch bei aromatischen CO-Verbindungen auftreten, hat zur Auffindung einer größeren Zahl von Gesetzmäßigkeiten geführt, über die im folgenden berichtet werden soll. Es handelt sich hier im allgemeinen um die Ergebnisse rein visueller Beobachtungen, die dringend der Ergänzung durch Aufnahme genauer Absorptionskurven bedürfen.

Die Besprechung unserer heutigen theoretischen Anschauungen über das Zustandekommen der Halochromieerscheinungen bildet den Abschluß dieses Kapitels.

### 1. Einfluß der Aethylenlücke auf die Farbe.

Wie aus den folgenden Beispielen von Stobbe und Haertel<sup>4)</sup> hervorgeht, übt eine Vermehrung der Aethylenlücken eine ausgesprochen bathochrome Wirkung auf die Halochromieerscheinungen aus:

{ Dibenzalzyklopentanon, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$	schwefelgelb
{ Dizinnamyliidenzyklopentanon, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$	orangerot
{ Dibenzalzyklopentanon, $2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$	strohgelb
{ Dizinnamyliidenzyklopentanon, $2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$	schwarz.

Die von P. Pfeiffer<sup>5)</sup> mitgeteilte Tabelle über die Farben der Zinntetrachloridverbindungen und der Schwefelsäure- und Ueberchlorsäurelösungen einer Reihe nah verwandter Ketone läßt diesen bathochromen Effekt ebenfalls scharf hervortreten (die Perchlorate konnten nicht in festem Zustand miteinander verglichen werden, weil sie meist einen zu starken Oberflächenglanz besitzen; die Sulfate sind noch nicht in festem Zustand isoliert worden [siehe Tabelle S. 68 oben]).

Während also Benzophenon noch farblose Additionsprodukte gibt, (Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums), sind die Verbindungen des Benzalacetophenons schon gelb bzw. grüngelb, die des Dibenzalacetons orangegelb bzw. orangestichig gelb gefärbt. Durch Einführung von drei Aethylenlücken wird die Farbe nach rotorange bzw. blutrot, von vier Aethylenlücken nach schwarz bzw. undurchsichtig violettstichig rot

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. **55**, 975—977 [1922]; Kurt H. Meyer, B. **41**, 2575 [1908].

<sup>2)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 1190 [1902]. <sup>3)</sup> z. B. beim Phoron, bei dem aber die Farbvertiefung bei der Anlagerung von Salzen und Säuren nicht ohne weiteres zu erkennen ist, weil sich die Vorgänge hier im ultravioletten Teil des Spektrums abspielen. <sup>4)</sup> H. Stobbe u. R. Haertel, A. **370**, 99 [1909].

<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 280 [1916].

0,01 g Sbst., 2 ccm Eisessig,  $\frac{1}{2}$  ccm konz.  $H_2SO_4$ , bzw.  $\frac{1}{2}$  ccm 70%iger  $HClO_4$  <sup>1)</sup>.

	Eigen- farbe	$SnCl_4$ -Ver- bindung (pulv.)	$HClO_4$ -Lsg.	$H_2SO_4$ -Lsg.
	farblos	farblos	farblos	farblos
	fast farblos	gelb	grüngelb	grüngelb
	hellgelb	orangegegelb	orangestichig gelb	orangestichig gelb
	gelb	orange- farben	gelborange	gelborange
	rein gelb	rotorange	satt blutrot	satt blutrot
	goldgelb	schwarz	undurchsichtig violettstichig rot	undurchsichtig violettstichig rot

verschoben. Hintereinandergeschaltete Aethylenlücken wirken stärker bathochrom als verteilte <sup>2)</sup>.

## 2. Einfluß der Kernsubstitution auf die Farbe.

Je nach seiner Natur kann der eintretende Substituent die Halochromieerscheinungen bathochrom oder hypsochrom beeinflussen. Zu den bathochrom wirkenden Gruppen gehören der Alkylrest, das Methoxyl, die Oxygruppe und die Aminogruppe; der Sulfonsäurerest, die Nitrogruppe und die Halogenatome wirken hypsochrom.

Lösungsmittel	Dibenzal- azeton		Dikuminal- azeton		Dibenzalzyklo- pentanon		Dikuminalzy- klopentanon	
	Farbe der Lösung	Abs. in $\mu\mu$	Farbe der Lösung	Abs. in $\mu\mu$	Farbe der Lösung	Abs. in $\mu\mu$	Farbe der Lösung	Abs. in $\mu\mu$
Trichloressig- säure . . .	orangegegelb	495	orangerot	557	orangegegelb	515	orangerot	559
Dichloressig- säure . . .	gelb	434	orangegegelb	520	gelb	451	orangegegelb	541
Monochlor- essigsäure .	schwach gelb	419	zitronengelb	440	schwach gelb	439	zitronengelb	460
Ameisensäure	"	418	zitronengelb	446	"	438	zitronengelb	462
Essigsäure .	"	409	hellgelb	422	"	436	schwefelgelb	442
Chloroform .	"	404	hellgelb	411	"	415	hellgelb	423

0,00001 Mole Keton in 5 ccm Lösungsmittel.

<sup>1)</sup> Streng genommen sollten die Lösungen stets gleichmolekulare Mengen der gelösten Stoffe enthalten; in den Pfeifferschen Arbeiten sind meist der Einfachheit halber gleiche Gewichtsmengen genommen worden, ohne daß dadurch aber die Resultate beeinflußt werden.

<sup>2)</sup> Ueber die starke Wirkung hintereinander geschalteter Aethylenlücken bei Verbb. des Typus  $C_4H_3O(CH=CH)_nCHO$  ( $n=0$  bis 3) siehe W. König, B. 58, 2563 [1925].



## Wirkung der Alkyle.

Ueber den Einfluß der Alkyle auf die Halochromieerscheinungen liegt bisher nur wenig experimentelles Material vor. Erwähnt seien hier einige vergleichende Versuche von Stobbe und Haertel<sup>1)</sup>, die sich auf die Wirkung des Isopropyls beziehen<sup>2)</sup> (siehe Tabelle S. 68 unten).

Wir sehen also, daß das p-ständige Isopropyl ausgesprochen bathochrom wirkt; wie sich in dieser Beziehung Alkyle verhalten, die sich in o- und m-Stellung zur Äthylenlücke befinden, wissen wir noch nicht.

## Wirkung des Methoxyls.

Die ersten Versuche über den Einfluß des Methoxyls auf die Farben der Salz- und Säureverbindungen rühren von Stobbe und Haertel<sup>1)</sup> her. Ihre Resultate decken sich, insofern sie sich auf dasselbe experimentelle Material beziehen, mit den auf breiterer Grundlage erhaltenen Ergebnissen von P. Pfeiffer<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern, so daß es genügt, die letzteren Untersuchungen hier zu besprechen.

Zunächst einige Angaben über die Molekülverbindungen der Methoxybenzaldehyde und Methoxybenzophenone:

Methoxybenzaldehyde <sup>4)</sup>			Methoxybenzophenone <sup>5)</sup>	
0,03 g	SnCl <sub>4</sub> - Verbindung	Lösung in 5 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03 g	Lösung in 5 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
o-	gelb	tiefgelb	o-	orange
m-	fast farblos	tiefgelb	m-	tiefgelb
p-	farblos	hellgelb	p-	tiefgelb

Dem Methoxyl kommt also dann eine besonders starke bathochrome Wirkung zu, wenn es in o-Stellung zum Carbonyl steht, in p-Stellung ist seine Wirkung viel schwächer; die m-ständige OCH<sub>3</sub>-Gruppe schließt sich bald mehr der o-, bald mehr der p-ständigen Gruppe an.

Interessant liegen die Verhältnisse bei den Methoxychalkonen (siehe Tabelle S. 70 oben).

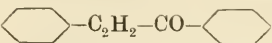
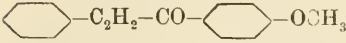
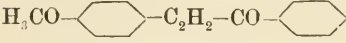
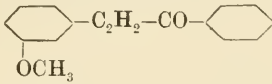
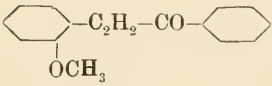
<sup>1)</sup> H. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 93, 99 [1909].

<sup>2)</sup> Die spektroskop. Untersuchungen geschahen auf photographischem Wege mit Hilfe des kleinen Vogelschen Spektrographen, bei einer Schichtdicke von 1 cm. Die Säuren waren 85%ig. Die Angaben in  $\mu\mu$  sind die Grenzen der am weitesten nach dem roten Ende des Spektrums sich erstreckenden Absorptionsbanden bzw. -streifen.

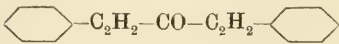
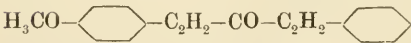
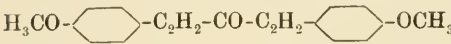
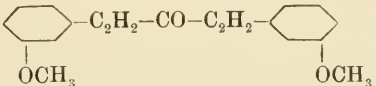
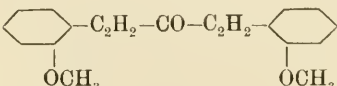
<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, A. 412, 253 [1917].

<sup>4)</sup> Benzaldehyd selbst gibt eine farblose Verbindung mit SnCl<sub>4</sub> und löst sich grünstichig gelb in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>5)</sup> Die Lösung von Benzophenon in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist nahezu farblos.

0,01 g Substanz	$\text{SnCl}_4$ - Verbindung	Mit HCl ge- sättigter Eisessig 1 ccm	Konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 ccm
	gelb	schwachgrün- stichig gelb	gelb
	gelb	gelb	orangegelb
	rotorange	orangegelb	rotorange; orangestichig gelber Ablauf
	gelb	gelb	rotorange; grünstichig gelber Ablauf
	rotorange	orangegelb	rotorange; orangestichig gelber Ablauf

In Uebereinstimmung mit dem Befund bei den Methoxybenzaldehyden und den Methoxybenzophenonen konstatieren wir hier dann einen geringfügigen Einfluß des p-ständigen Methoxyls auf die Farbe, wenn der substituierte Benzolkern in direkter Bindung mit dem Carbonyl steht. Ist aber zwischen das Carbonyl und den substituierten Benzolkern eine Aethylenlücke eingeschaltet, so ist die Wirkung des p-ständigen Methoxyls eine ganz erhebliche; das p-ständige Methoxyl stellt sich dann vollständig der o-ständigen Gruppe an die Seite, während die m-ständige Gruppe in ihrer Wirkung hinter die o- und p-ständige zurücktritt.

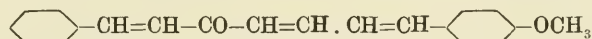
0,01 g Substanz	$\text{SnCl}_4$ - Verbin- dung	Lsg. von $\text{H}_2\text{SO}_4$ in Eisessig <sup>1)</sup> 1 ccm	Lsg. von $\text{HClO}_4$ in Eisessig <sup>1)</sup> 1 ccm	Eisessig mit HCl gesättigt 1 ccm
	orange- gelb	orange- stichig gelb	orange- stichig gelb	gelb
	rotorange	blutrot	blutrot	orangerot
	schwarz	undurch- sichtig bordeaux- rot	undurch- sichtig bordeaux- rot	tiefrot
	rotorange; gelb- stichiger als o-Verb.	rotorange	rotorange	gelb- orange
	rotorange	blutrot	blutrot	orangerot

<sup>1)</sup> 4 Tropfen 70 %iger wss.  $\text{HClO}_4$  bzw. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1 ccm Eisessig.

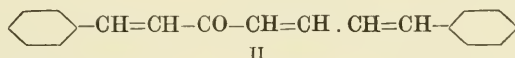
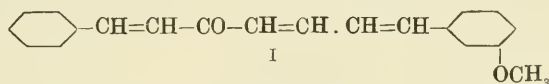
Diese Verschiebung in der Bedeutung der Stellung des Methoxyls für die Halochromieerscheinungen findet ihren Abschluß bei den Methoxydibenzalazetonen (siehe Tabelle S. 70 unten).

Die tiefsten Farben finden wir jetzt bei der p-Dimethoxyverbindung, die wenigst tiefe bei dem m-Isomeren; den Uebergang zwischen beiden vermittelt die o-Verbindung.

Die Einschaltung einer zweiten Aethylenlücke zwischen Karbonyl und substituiertem Benzolkern ändert den Charakter der Erscheinungen nicht weiter. So ist das Perchlorat der p-Methoxyverbindung



in Lösung rotstichig violett gefärbt, während die Perchloratlösungen der m-Methoxyverbindung (I) und des Grundkörpers (II)



unter den gleichen Bedingungen nur eine satt blutrote Farbe besitzen.

Die folgende kleine Tabelle, in der die Farben der Perchloratlösungen einer Reihe ungesättigter Ketone angegeben sind, zeigt uns sehr schön die starke bathochrome Wirkung, welche p-ständigen Methoxylen dann zukommt, wenn sie sich in Benzolkernen befinden, die durch Aethylenlücken vom Karbonyl getrennt sind<sup>1)</sup>:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$	$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_4\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$	$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$	$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_4\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$
orangestichig gelb	blutrot	bordeauxrot
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_4\text{H}_4 \rangle \text{CO}$	$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{---C}_4\text{H}_4 \rangle \text{CO}$	$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{---C}_4\text{H}_4 \rangle \text{CO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$	$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_4\text{---C}_2\text{H}_2 \rangle \text{CO}$
satt blutrot	rotstichig violett	blauviolett
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_4\text{H}_4 \rangle \text{CO}$	_____	$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{---C}_4\text{H}_4 \rangle \text{CO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_4\text{H}_4 \rangle \text{CO}$		$\text{H}_3\text{C.O---C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{---C}_4\text{H}_4 \rangle \text{CO}$
violettstichig rot		indigoblau

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung über die Beeinflussung der Halochromieerscheinungen durch Methoxyle besteht nach alledem in der Feststellung des maßgebenden Einflusses, den die Art der Bindung des substituierten Benzolkerns ausübt. Ist der substituierte Benzolkern direkt an Karbonyl gebunden, so hat das Methoxyl dann eine besonders

<sup>1)</sup> Die Farbenangaben beziehen sich auf Lösungen von je 0,01 g Substanz in 1 ccm Eisessig, denen 4 Tropfen 70%iger  $\text{HClO}_4$  zugesetzt wurden; entsprechende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen haben die gleiche Farbe.

starke Wirkung, wenn es sich in o-Stellung, eine besonders schwache, wenn es sich in p-Stellung zum Karbonyl befindet; das m-ständige Methoxyl schließt sich in seiner Wirkung bald mehr der o-, bald mehr der p-ständigen Gruppe an. Ist der Benzolkern durch eine oder mehrere Aethylenlücken vom Karbonyl getrennt, so verschiebt sich der bathochrome Effekt zugunsten des p-ständigen Methoxyls; die o-ständige Gruppe tritt in ihrer Wirkung hinter die p-ständige zurück; die m-ständige hat nun den geringsten Einfluß.

### Wirkung des Hydroxyls<sup>1)</sup>.

Wie die folgenden Tabellen zeigen, stoßen wir bei den Oxyketonen, Oxyaldehyden und Oxysäuren auf dieselben Halochromieregeln, wie bei den Methoxyverbindungen:

Oxybenzaldehyde.

	SnCl <sub>4</sub> - Verbindung	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lösung	wss. KOH bzw. wss. NH <sub>3</sub>
o-	gelb	orange	gelb
m-	gelb	tiefgelb	gelb
p-	farblos	hellgelb	farblos

Oxyazetophenone.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lösung	wss. KOH bzw. wss. NH <sub>3</sub>
o-	tiefgelb	gelb
m-	tiefgelb	gelb
p-	farblos	farblos

Oxybenzophenone.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lösung	wss. NaOH bzw. wss. NH <sub>3</sub>
o-	tiefgelb	tiefgelb
m-	tiefgelb	tiefgelb, heller als bei o.
p-	blaßgelb	farblos

Oxyxanthone<sup>2)</sup>.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Lösung	Na-Salz
1-Oxy (o-)	gelb	intensiv gelb
2-Oxy (m-)	gelb	gelb
4-Oxy (m-)	gelb	gelb
3-Oxy (p-)	fast farblos	farblos

Oxyzimtsäuren.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung	wss. KOH bzw. wss. NH <sub>3</sub>
o-	gelb	gelb
m-	blaßgelb	blaßgelb
p-	orange	gelb

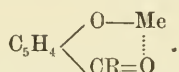
Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, daß sich die Oxyxanthone ganz den Oxybenzophenonen und Oxyazetophenonen anschließen, was nur dann verständlich ist, wenn man annimmt, daß sich die Addenden

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 412, 286 [1916].

<sup>2)</sup> Siehe vor allem St. v. Kostanecki u. R. Rutishauser, B. 25, 1652 [1892].

an den Carbonylsauerstoff und nicht etwa an den ätherartig gebundenen Brückensauerstoff anlagern (siehe auch S. 65).

In den einzelnen Tabellen sind außer den Farben der  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen auch noch die Lösungsfarben der einzelnen Oxykörper in wäßrigem Alkali und wäßrigem Ammoniak angegeben. Aus der Gegenüberstellung der Farben der Additionsprodukte und der Farben der Alkali- und Ammoniumsalze ergibt sich ohne weiteres die bemerkenswerte Tatsache, daß sich die beiden Farbenreihen weitgehend entsprechen, indem beide den gleichen Gesetzen gehorchen. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse läßt sich diese Parallelität am einfachsten durch die Annahme erklären, daß in den Alkali- und Ammoniumsalzen das Metallatom bzw. Ammoniumradikal koordinativ an den Carbonylsauerstoff gebunden ist, entsprechend der Formel:



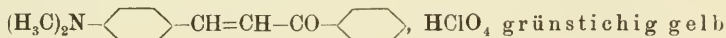
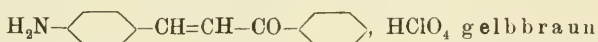
Wir hätten es dann mit intramolekular halochromen Verbindungen zu tun.

#### Wirkung der Aminogruppe<sup>1)</sup>.

Es interessieren uns hier nur diejenigen Salze der Aminoketone, die auf ein Molekül Keton ein Molekül Säure (Ueberchlorsäure) enthalten (von den Grenztypen der Aminoketonsalze ist schon auf Seite 62 die Rede gewesen).

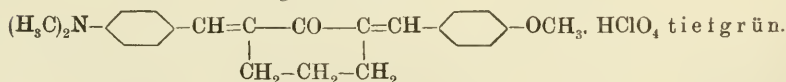
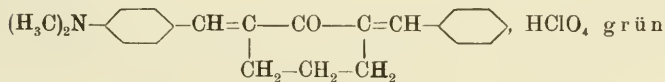
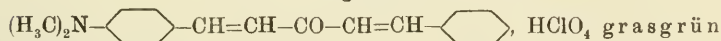
Von diesen Monoperchloraten kennen wir zwei verschiedene Typen, solche, die sich in der Farbe nur unwesentlich von den freien Aminoketonen unterscheiden, und solche, die ganz erheblich tieferfarbig als ihre Komponenten sind:

##### Hellfarbige Perchlorate.



usw.

##### Tieffarbige Perchlorate.

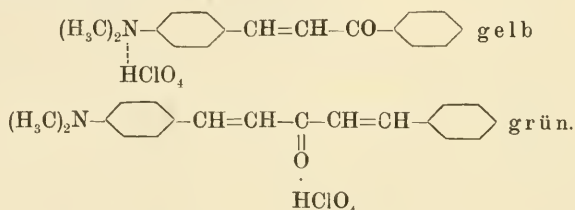


Diese Aufteilung der Aminoketonsalze in zwei charakteristisch verschiedene Gruppen findet ihre Erklärung darin, daß die Theorie der

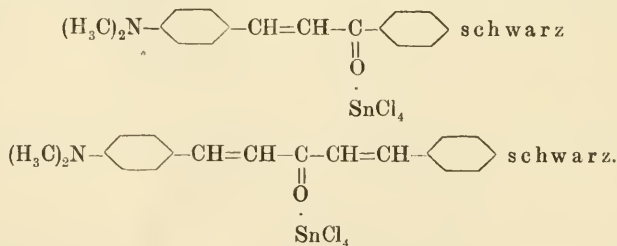
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Olga Angern u. P. Backes, A. 441, 228 [1925].



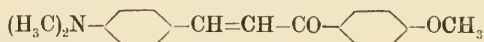
Lokalisation der Restaffinität gerade bei den Aminoketonen zwei Klassen von Säureverbindungen voraussehen läßt, indem das Säuremolekül entweder am Stickstoffatom der Aminogruppe oder aber am Karbonylsauerstoff gebunden sein kann. Berücksichtigen wir nun, daß die Anlagerung der Ueberchlorsäure an eine Aminogruppe keine Farbvertiefung (eher noch eine Farberhöhung) bedingen kann, da ja die bathochrome Wirkung der Aminogruppe durch Salzbildung stets aufgehoben wird, daß aber die Anlagerung der Säure an den Karbonylsauerstoff starke Farbvertiefung hervorrufen muß, indem jetzt die starke bathochrome Wirkung der p-ständigen Aminogruppe, welche nach allem, was wir aus der Farbstoffchemie wissen, die eines p-Methoxylys noch weit übertreffen wird, voll zur Geltung kommen kann, so erhalten wir das Resultat, daß in den hellfarbigen Perchloraten Ammoniumsalze, in den tieffarbigen Perchloraten aber Oxoniumsalze vorliegen, gemäß den folgenden Formeln:



Wie stark der bathochrome Einfluß der p-ständigen Aminogruppe bei der Bildung von Molekülverbindungen ist, wenn die Addition am Karbonyl erfolgt, läßt sich sehr schön an den  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen der obigen beiden Ketone erkennen, die beide undurchsichtig schwarz sind:

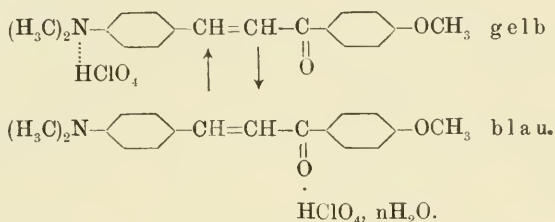


Von besonderem Interesse ist im Hinblick auf diese Erörterungen das Verhalten des p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyazetophenons:



gegen Ueberchlorsäure. Es gelingt, ein blaues Monoperchlorat dieses Aminoketons darzustellen. Dieses Perchlorat ist wasserhaltig; über Phosphorpentoxyd verliert es seinen Wassergehalt und geht in das wasserfreie Perchlorat über, welches gelb gefärbt ist. Läßt man das gelbe Produkt kurze Zeit an der Luft liegen, so verwandelt es sich wieder in das blaue

Hydrat zurück. Diese charakteristischen Farbänderungen sind sicherlich konstitutionell bedingt. Die einfachste Annahme ist nun die, daß in dem gelben, wasserfreien Perchlorat ein Ammoniumsalz, in dem blauen Hydrat aber ein Oxoniumsalz vorliegt. Bei den gegenseitigen Umwandlungen der beiden Formen ineinander findet eine Isomerisierung statt, die ganz an desmotrope Umwandlungen erinnert<sup>1)</sup>:



Bei einer weiteren Untersuchung der Halochromieerscheinungen dieser und verwandter Aminoketone wird es sicher gelingen, echt isomere Aminoketonsalze aufzufinden, durch deren Existenz unsere Betrachtungen eine wesentliche Stütze erhalten würden.

Will man in den Aminoketonsalzen den Salzcharakter möglichst einfach zum Ausdruck bringen, so kann man auch hier die schon mehrfach erwähnten „Klammerformeln“ in Anwendung bringen. Wie man aber auch im speziellen die einzelnen Verbindungen formulieren will, ob man Additionsformeln oder Salzformeln oder etwa sogar chinoide Formeln wählt, immer wird in der einen Verbindungsklasse der Säurewasserstoff am Aminstickstoff, in der anderen am Carbonylsauerstoff gebunden sein; und das ist der wesentliche Unterschied; denn keine der möglichen speziellen Formeln gibt ein ganz richtiges Bild von der Energieverteilung innerhalb des Komplexmoleküls<sup>2)</sup>.

### Wirkung der Nitrogruppe, des Sulfonsäurerestes und der Halogenatome<sup>3)</sup>.

Die bisher besprochenen Substituenten zeigen eine mehr oder weniger starke bathochrome Wirkung auf die Halochromieerscheinungen. Ganz andersartig ist der Effekt der Nitrogruppe. Die nachstehende Tabelle zeigt uns recht deutlich, daß die Halochromieerscheinungen des Dibenzalazetons durch Nitrogruppen hypsochrom beeinflußt werden. Am stärksten ist die hypsochrome Wirkung der Nitrogruppe in o- und m-Stellung, am schwächsten in p-Stellung.

<sup>1)</sup> In Wirklichkeit wird es sich nur um die Wanderung des sauren Wasserstoffatoms handeln.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu P. Pfeiffer, A. **441**, 237 [1925].

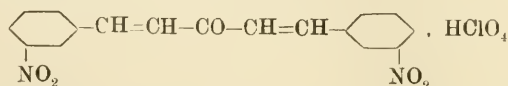
<sup>3)</sup> Siehe die Dissertation von B. Segall, Bonn 1926.

Substanz (gleichmolek. Mengen)	1 ccm konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$
0,01 g 	rotorange (mit orangegelbem Ablauf)
0,0138 g 	tiefgelb (mit grünstichiggelbem Ablauf)
0,0138 g 	tiefgelb (mit grünstichiggelbem Ablauf)
0,0138 g 	gelborange (mit gelbem Ablauf)

Auch in der Chalkonreihe konstatieren wir ähnliches. Hier ist die m-ständige  $\text{NO}_2$ -Gruppe besonders stark wirksam, ihr schließt sich die o-ständige  $\text{NO}_2$ -Gruppe an; bei der p-ständigen ist für das Auge keine Wirkung bemerkbar.

Substanz (gleichmolek. Mengen)	1 ccm konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	3 ccm Eisessig + $\text{HClO}_4$ <sup>1)</sup>
0,01 g 	orangestichiggelb (mit tiefgrünlichem Ablauf)	grünstichiggelb (mit hellgrünstichig- gelbem Ablauf)
0,0123 g 	goldgelb (mit goldgelbem Ablauf)	blaßgelb (mit blaßgelbem Ablauf)
0,0123 g 	tiefgrünstichiggelb (mit grünstichig- gelbem Ablauf)	blaßgelb (mit blaßgelbem Ablauf)
0,0123 g 	orangestichiggelb (mit tiefgrünlichem Ablauf)	hellgrünlich (mit hellgrünlichem Ablauf)

Von den halochromen Salzen dieser Nitroketone ist bisher das Perchlorat des m, m'-Dinitrodibenzalazetons:

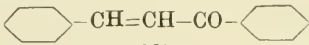
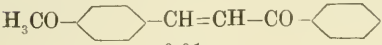
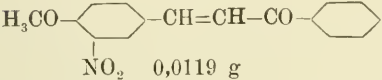
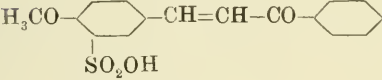


in kristallisierter Form isoliert worden. Es ist orangestichiggelb gefärbt, also weniger tiefgefärbt als das orangefarbene Perchlorat des Dibenzalazetons.

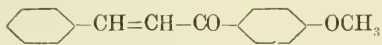
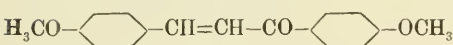
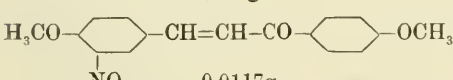
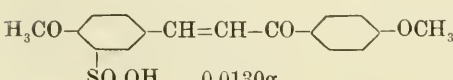
<sup>1)</sup> 6 Tropfen 70 %iger wss.  $\text{HClO}_4$ .

Nach diesen Resultaten ist es verständlich, daß sich die halochromen Farben des p-Methoxychalkons, des p, p'-Dimethoxychalkons und des p, p'-Dimethoxydibenzalazetons ganz wesentlich aufhellen, die bathochrome Wirkung der Methoxyle also mehr oder weniger verlorengelht, wenn man in o-Stellung zu ihnen Nitrogruppen einführt. Die folgenden Beispiele zeigen dies sehr schön (angegeben sind auch die Farben entsprechender Sulfonsäureverbindungen):

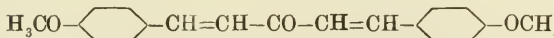
Lösungsfarben des p-Methoxychalkons und seiner Derivate

Substanz (gleichmolek. Mengen)	1 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 ccm Eisessig + HClO <sub>4</sub> <sup>1)</sup>
 0,0087 g	tiefgrünstichiggelb bis goldgelb (Ablauf ebenso)	hellgelbstichig (fast farbloser Ablauf)
 0,01 g	tieforange gelb (mit orange gelbem Ablauf)	goldgelb (farbloser Ablauf)
 0,0119 g	orangestichiggelb (mit grüngelbem Ablauf)	grünstichiggelb (farbloser Ablauf)
 0,0134 g	orangestichiggelb, weniger tief als die Lösungsfarbe. der NO <sub>2</sub> -Verb. (grün- gelber Ablauf)	tiefgrüngelb (farbloser Ablauf)

Lösungsfarben des p, p'-Dimethoxychalkons und seiner Derivate.

Substanz (gleichmolekulare Mengen)	1 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 ccm Eisessig + HClO <sub>4</sub> <sup>1)</sup>
 0,0089 g	orangestichiggelb (mit tiefgrüngelbem Ablauf)	grünstichiggelb (mit hellgrünstichig- gelbem Ablauf)
 0,01 g	orangerot (mit gelborangem Ablauf)	gelborange (mit orange gelbem Ablauf)
 0,0117g	gelborange (mit grünstichiggelbem Ablauf)	tiefgrünstichiggelb (mit hellgrünstichig- gelbem Ablauf)
 0,0130g	orange gelb (mit grünstichiggelbem Ablauf)	gelb mit orangem Stich (mit grün- stichiggelbem Abl.) nicht ganz gelöst.

Isolierte Verbindungen.

 HClO<sub>4</sub> violett-schwarz

 HClO<sub>4</sub> orangerot.

<sup>1)</sup> 3 Tropfen 70%iger wss. HClO<sub>4</sub>.

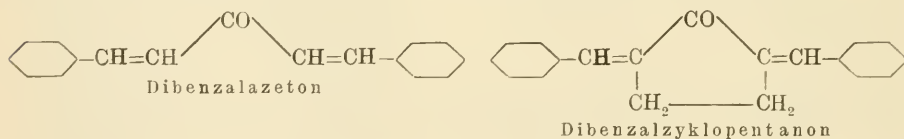
Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, stellt sich der Nitrogruppe ganz der Sulfonsäurerest an die Seite <sup>1)</sup>. Da nun auch die Halogenatome (Cl, Br) eine wenn auch weit schwächere hypsochrome Wirkung ausüben, so können wir ganz allgemein folgendes sagen:

Durch die NO<sub>2</sub>-Gruppe, den SO<sub>2</sub>OH-Rest und die Halogenatome wird die Halochromie ungesättigter Ketone hypsochrom verschoben. Besonders stark wirken die SO<sub>2</sub>OH- und die NO<sub>2</sub>-Gruppe, weit schwächer, oft kaum merkbar, die Halogenatome. Von diesen Substituenten kommt der NO<sub>2</sub>-Gruppe dann eine besonders starke Wirkung zu, wenn sie m-ständig zum Carbonyl ist, dann eine besonders schwache, wenn sie sich in p-Stellung zu ihm befindet <sup>2)</sup>.

Das Gesamtergebnis unserer Betrachtungen über die Wirkung von Substituenten auf die Halochromieerscheinungen ungesättigter Ketone können wir dahin zusammenfassen, daß wir bathochrom und hypsochrom wirkende Radikale unterscheiden müssen. Zu den ersteren gehören vor allem die NH<sub>2</sub>-, die OH- und die OCH<sub>3</sub>-Gruppe, zu den letzteren die NO<sub>2</sub>- und die SO<sub>2</sub>OH-Gruppe. Ist der substituierte Benzolkern vom Carbonyl durch eine Aethylenlücke getrennt, so entfalten die bathochromen Gruppen ihre Hauptwirksamkeit in para-, die hypsochromen Gruppen aber in meta-Stellung.

### 3. Einfluß von Ringschlüssen auf die Farbe.

Stobbe und Haertel <sup>3)</sup> haben die halochromen Verbindungen der Dibenzalazetonreihe mit denen der Dibenzalzyklopentanonreihe:



verglichen, um so den Einfluß der Fünfringbildung auf die Farberscheinungen kennenzulernen. Sie kommen durch genauen spektroskopischen Vergleich der Verbindungen zu dem Resultat, daß die Absorption der Zyklopentanonderivate gegenüber der Absorption der entsprechenden Derivate des Azetons um einen Betrag von rund 22  $\mu\mu$  nach rot hin verschoben ist.

<sup>1)</sup> Die von P. Pfeiffer früher ausgesprochene Ansicht, daß der hypsochrome Effekt der SO<sub>2</sub>OH-Gruppe bei sulfurierten Methoxyketonen auf einer Salzbildung zwischen dem OCH<sub>3</sub>- und dem SO<sub>2</sub>OH-Rest beruhe, ist also nicht mehr aufrecht zu erhalten.

<sup>2)</sup> Das gilt zunächst nur für den Fall, daß der substituierte Benzolkern durch eine Aethylenlücke vom Carbonyl getrennt ist.

<sup>3)</sup> H. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 99 [1909].

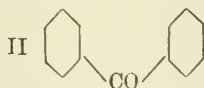
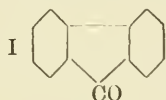


0,00001 Mole Keton in 5 cem Lösungsmittel.

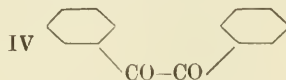
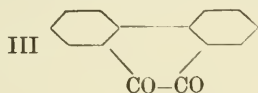
Lösungsmittel	Dibenzalazeton		Dibenzalzyklopentanon	
	Farbe der Lösung	Absorption in $\mu$	Farbe der Lösung	Absorption in $\mu$
Schwefelsäure . . . .	orange gelb	536	orange gelb	559
Phosphorsäure . . . .	orange gelb	516	orange gelb	534
Trichloressigsäure . . .	orange gelb	495	orange gelb	515
Dichloressigsäure . . .	gelb	434	gelb	451
Monochloressigsäure . .	schwach gelb	419	schwach gelb	439
Ameisensäure . . . .	schwach gelb	418	schwach gelb	438
Essigsäure . . . .	schwach gelb	409	schwach gelb	436
Chloroform . . . .	schwach gelb	404	schwach gelb	415

Dipiperonalazeton und Dipiperonalzyklopentanon geben ganz ähnliche Resultate.

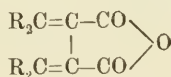
Die bathochrome Wirkung des Ringschlusses auf die Farbtiefe der halochromen Verbindungen kommt ferner darin zum Ausdruck, daß die Additionsprodukte des gelben Fluorenons (I) weit tiefer farbig als die fast farblosen Verbindungen des Benzophenons (II) sind <sup>1)</sup>:



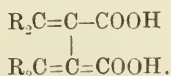
Auch spricht für diese Gesetzmäßigkeit, daß sich die Verbindungen des Phenanthrenchinons (III) gegenüber denen des Benzils (IV):



durch ihre wesentlich tiefere Farbe auszeichnen <sup>2)</sup>, und daß die Fulgide:



weit stärkere halochrome Effekte geben als die offenen, doppelt ungesättigten Säuren <sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> Siehe z. B. Kurt H. Meyer, B. 43. 157 [1910] (Nitrate der beiden Ketone).

<sup>2)</sup> K. H. Meyer, B. 41, 2568 [1918].

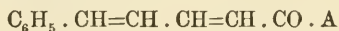
<sup>3)</sup> Näheres hierüber siehe im Kapitel über die Molekülverbindungen der Säuren und ihrer Derivate.

4. Einfluß der funktionellen Natur der CO-Verbindungen auf die Farbe<sup>1)</sup>.

In diesem Kapitel soll die Frage erörtert werden, wie sich die Carbonylverbindungen  $R \cdot CO \cdot A$  mit gleichem organischem Radikal  $R \cdot CO-$ , aber verschiedener funktioneller Natur des Restes A, in bezug auf ihre Halochromieerscheinungen zueinander verhalten; es werden dementsprechend solche Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide miteinander verglichen, die derselben Verbindungsreihe angehören.

Als farbgebende Reagenzien kommen konz. Schwefelsäure, mit Chlorwasserstoff gesättigter Alkohol und Eisessig, sowie Zinntetrachlorid in Betracht.

In der Benzoyl- und Zinnamoylreihe treten ausgesprochene Halochromieerscheinungen nur mit konz. Schwefelsäure auf, und zwar zeigen nur die Aldehyde und Ketone beider Reihen mit diesem Reagens Farbenreaktionen. So lösen sich Benzaldehyd und Azetophenon in konz. Schwefelsäure gelb, Zimtaldehyd und Benzalazeton orange, während die entsprechenden Lösungen von Benzoesäure, Benzoesäureester, Benzamid, und Zimtsäure, Zimtsäureester, Zimtamid farblos sind. In der Reihe der CO-Verbindungen mit zwei Äthylenlücken



konstatieren wir parallel hiermit folgendes<sup>2)</sup>: Zinnamylidenazeton gibt mit konz. Schwefelsäure eine tief orangefarbene Lösung; die Lösungen von Zinnamylidenessigsäure und Zinnamylidenessigsäureester in  $H_2SO_4$  sind nur gelb gefärbt. Analoge Unterschiede treten gegen Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoff auf. Während die Lösungen der Säure und des Esters in HCl-Alkohol und HCl-Eisessig fast farblos und in Benzol +  $SnCl_4$  hellgelb sind, gibt das Methylketon der Reihe mit diesen Reagenzien ausgesprochene Farbvertiefungen; die betreffenden Lösungen sind tief orangefarben.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in der Salizyl-, o-Methoxybenzoyl- und m-Oxybenzoylreihe. Die Farbenreaktionen der Verbindungen der Salizylreihe seien hier mitgeteilt:

	konz. $H_2SO_4$	HCl + Eisessig und HCl + Alkohol	wäßriges KOH	wäßriges $NH_3$	$SnCl_4$ - Verbg.
Salizylaldehyd . .	orangefarben	gelb	gelb	gelb	gelb
o-Oxyazetophenon .	tiefgelb	schwach gelbstichig	gelb	gelb	—
Salizylsäure . . .	farblos	farblos	farblos	farblos	—
Salizylsäureester .	farblos	farblos	farblos	farblos	—
Salizylamid . . .	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 109 [1911].

<sup>2)</sup> Siehe hierzu auch die Verbindungen der Piperinsäurereihe, M. Scholtz, B. 28, 1187 [1895]. A. Ladenburg u. M. Scholtz, B. 27, 2958 [1894].

Wir kommen also zu dem Resultat, daß die Aldehyde und Ketone den entsprechenden Säuren, Estern und Amiden in den Farbenreaktionen weit überlegen sind; die an Karbonyl gebundenen Gruppen OH, OR und  $\text{NH}_2$  wirken gegenüber den Gruppen H und  $\text{CH}_3$  ausgesprochen hypsochrom.

### 5. Farbe und „Basizität“.

Nachdem wir so den Einfluß von Natur und Stellung der verschiedensten Atomgruppen auf die Halochromieerscheinungen kennen gelernt haben, interessiert uns die Frage, in welcher Art und Weise die Farbe der Molekülverbindungen von der Nebenvaleanzaffinität (Restaffinität) oder, wie man meist sagt, von der Basizität des Ketons bzw. Aldehyds abhängt.

Die ersten Forscher, welche die Basizität von Ketonen, und zwar von solchen der Dibenzalazetonreihe, zahlenmäßig festzustellen versuchten, waren Baeyer und Villiger<sup>1)</sup>. Ihre Methode beruht auf der Tatsache, daß die in Eisessig gelösten farbigen Schwefelsäureverbindungen der Ketone der Dibenzalazetonreihe durch 75%igen Alkohol zerlegt werden. Aus der Quantität der bis zum Verschwinden der Halochromie verbrauchten alkoholischen Titerflüssigkeit kann die relative Basizität der Ketone, bezogen auf Dibenzalazeton = 1, berechnet werden. Wie Baeyer und Villiger selbst betonen, gibt ihr Verfahren nur grobe Annäherungswerte; sie teilen folgende kleine Tabelle mit, deren Farbenangaben und Zahlenwerte sich auf 0,1 g Dianisalazeton, bzw. die äquivalente Menge eines anderen Ketons, gelöst in 5 ccm Eisessig + 1 ccm einer 10%igen Lösung von Schwefelsäure in Eisessig, beziehen:

	Dibenzalazeton	Methoxyderivate			
		mono-p-	p-p-	o-o-	m-m-
Farbe der $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigen Lösung	hellorange	dunkel-orangerot	dunkelblutrot, mit auskrist. Sulfat	blutrot	orangerot
Basizität	1	3,9	13,5	3,7	1,2

Das Basizitätsverhältnis von Dibenzalazeton : mono-p : pp ist also gleich 1 : 3,9 : 13,5. Wäre nun die Zunahme der Basizität bei der Substitution von H durch  $\text{OCH}_3$  ein additiver Vorgang, so müßte das Verhältnis 1 : 3,9 : 6,8 lauten. In Wirklichkeit nähert es sich aber der Potenzenreihe  $1 : 3,9 : (3,9)^2 = 1 : 3,9 : 15,2$ , ein Resultat, das um so

<sup>1)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 3013 [1902].

bemerkenswerter ist, als ein ganz analoges Potenzengesetz auch für die methoxylierten Triphenylkarbinolsalze gilt.

Die Farbtiefe der halochromen Verbindungen und die Basizität der Ketone gehen nach Baeyer und Villiger einander einigermaßen parallel.

Das Baeyer-Villigersche Verfahren zur Basizitätsmessung der Ketone ist von Stobbe und Haertel<sup>1)</sup> in der Richtung abgeändert worden, daß sie das Keton in Methylazetat und überschüssiger konz. Schwefelsäure lösten und dann die tieffarbige Lösung mit Wasser bis zur Erreichung eines unveränderlichen gelben oder orangen Tons verdünnten. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Wasser ist ein Maß für die Basizität des Ketons, bezogen auf den Grundwert für Dibenzalazeton = 1a, für Dibenzalzyklopentanon = 1b.

Affinität der Ketone der Dibenzalazeton- und Dibenzalzyklopentanonreihe.

0,0002 Mole Keton, gelöst in 5 ccm Methylazetat + 1 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Farbe der Lösung	Basizität	Verhältnis a : b
Dibenzalazeton . . . . .	orange	1,00 a	
Dikuminalazeton . . . . .	scharlachrot	1,76 a	
Benzalpiperalazeton . . . . .	kirschrot	1,73 a	
Bisäthylsalizylalazeton . . . . .	hellrot	1,91 a	
Benzalanisalazeton . . . . .	bordeauxrot	2,37 a	
Dipiperonalazeton . . . . .	blau	2,80 a	
Difuralazeton . . . . .	rotviolett	3,15 a	
Dizinnamylidenazeton . . . . .	blauviolett	4,16 a	
Dianisalazeton . . . . .	fuchsinrot	6,00 a	
Bismethylvanillalazeton . . . . .	violett	9,00 a	
Dibenzalzyklopentanon . . . . .	orangerot	1,00 b	1 : 0,60
Dikuminalzyklopentanon . . . . .	rotbraun	1,59 b	1 : 0,63
Benzalpiperalzyklopentanon . . . . .	bordeauxrot	1,67 b	1 : 0,67
Bisäthylsalizylalzyklopentanon . . . . .	tiefrot	1,86 b	1 : 0,64
Benzalanisalzyklopentanon . . . . .	erdbeerrot	2,35 b	1 : 0,66
Dipiperonalzyklopentanon . . . . .	blau	2,46 b	1 : 0,58
Difuralzyklopentanon . . . . .	rubinrot	3,25 b	1 : 0,68
Dizinnamylidenzyklopentanon . . . . .	blau	3,94 b	1 : 0,63
Dianisalzyklopentanon . . . . .	fuchsinrot	5,53 b	1 : 0,61
Bismethylvanillalzyklopentanon . . . . .	blau	8,64 b	1 : 0,63

Die wesentlichen Schlußfolgerungen von Stobbe und Haertel aus diesen Versuchsergebnissen sind folgende:

1. Die Derivate des Dibenzalazetons und Dibenzalzyklopentanons, in denen Phenylwasserstoffatome durch andere Reste ersetzt sind, sind basi-

<sup>1)</sup> H. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 99 [1909].



scher (haben mehr Affinität) als die Grundkörper. Die Substituenten lassen sich nach wachsender Wirksamkeit folgendermaßen anordnen:

Isopropyl  $\rightarrow$  Dioxymethylen  $\rightarrow$  Aethoxyl  $\rightarrow$  Methoxyl.

Ersetzt man Benzal durch Fural oder Zinnamyliden, so wird die Basizität ebenfalls gesteigert.

2. Die basische Stärke der Zyklopentanonderivate beträgt durchschnittlich zwei Drittel des Wertes der Azetonderivate (Wirkung des Ringschlusses).

3. Bei  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen ist der Ersatz von Benzal durch Anisal mit einer Erhöhung der Basenstärke auf durchschnittlich das 2,40fache, von Benzal durch Piperonal aber nur mit einer Erhöhung der Basenstärke auf das 1,70fache verbunden. Ersetzt man einen Benzalrest durch einen Zinnamylidenrest, so verdoppelt sich die Basenstärke des betreffenden  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketons.

4. Zwischen der Lichtabsorption und den basischen Eigenschaften eines Ketons scheint zwar kein direkter Parallelismus zu bestehen, dennoch geht aber (bei Einführung auxochromer Gruppen) die Farbvertiefung bei den Ketonsalzen immer Hand in Hand mit gesteigerter Basenstärke der freien Ketone.

Aus einer Arbeit von Kauffmann und Kieser<sup>1)</sup> über die Basizität methoxylierter Ketone, die sich ganz der Untersuchung von Stobbe und Haertel anschließt, sei hier mitgeteilt, daß der basische Charakter der Chalkone durch p-Methoxyle kräftig, durch orthoständige viel schwächer und durch metaständige unwesentlich gesteigert wird.

Reddelien<sup>2)</sup> hat neuerdings die Stabilität der Nitrate des Benzils, Benzophenons und Benzalacetophenons miteinander verglichen. Er zeigt, daß die Aethylenlücke stabilisierend wirkt, während die zweite CO-Gruppe auflockert.

## 6. Farbe und Natur der Addenden.

Nach Stobbe und Haertel<sup>3)</sup> hängt die Farbtiefe halochromer Salze ganz wesentlich von der Stärke der addierten Säure ab. Je stärker die Säure ist (je größer ihre Affinitätskonstante ist), um so tiefer ist die Farbe der Molekülverbindung:

### Dibenzalazeton:

$C_{17}H_{14}O$ ,  $CCl_3 \cdot COOH$  zitronengelb  
 $C_{17}H_{11}O$ ,  $CHCl_2 \cdot COOH$  hellgelb

### Dianisalazeton:

$C_{19}H_{18}O_3$ ,  $CCl_3 \cdot COOH$  zinnoberrot  
 $C_{19}H_{18}O_3$ ,  $CHCl_2 \cdot COOH$  orangegelb

### Bismethylvanillalazeton:

$C_{21}H_{22}O_5$ ,  $CCl_3 \cdot COOH$  braun  
 $C_{21}H_{22}O_5$ ,  $CHCl_2 \cdot COOH$  orangegelb

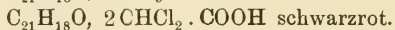
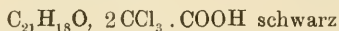
### Benzalanisalazeton:

$C_{18}H_{16}O_2$ ,  $CCl_3 \cdot COOH$  orangerot  
 $C_{18}H_{16}O_2$ ,  $CHCl_2 \cdot COOH$  hellorange

<sup>1)</sup> H. Kauffmann u. F. Kieser, B. 46, 3788 [1913]. <sup>2)</sup> G. Reddelien, J. pr. Ch. [2] 91, 213 [1915]. <sup>3)</sup> H. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 99 [1909].



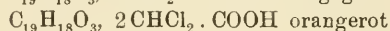
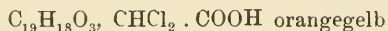
## Dizinnamylidenazon:



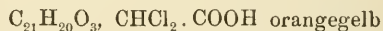
Das gleiche Gesetz können wir auch ohne weiteres aus der auf Seite 68 mitgeteilten Tabelle über die Lösungsfarben der Ketone entnehmen.

Eine zweite Regel sagt aus, daß die sauren Salze der CO-Verbindungen tiefer farbig als die entsprechenden normalen Salze sind. So ist nach Straus<sup>1)</sup> Dibenzalazetonmonohydrochlorid gelb, das entsprechende Dihydrochlorid aber rot gefärbt, ferner nach Pfeiffer<sup>2)</sup> Piperinmonohydrochlorid kanariengelb, Piperindihydrochlorid orangefarben. Sehr schöne Beispiele dieser Art finden wir bei den von Stobbe und Haertel<sup>3)</sup> untersuchten normalen und sauren Dichlorazetaten und Trichlorazetaten der Dibenzalazeton- und Dibenzalzyklopentanonreihe.

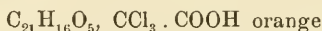
## Dianisalazeton:



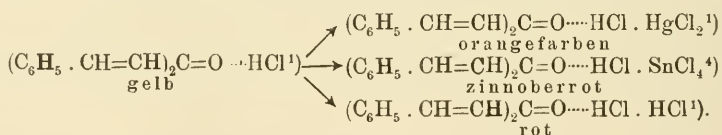
## Dianisalzyklopentanon:



## Dipiperonalzyklopentanon:



Dieser Farbvertiefung der „normal“ zusammengesetzten Ketonsalze durch weitere Anlagerung von Säure stellt sich ganz die Farbvertiefung der normalen Salze durch Metallsalzaddition an die Seite:



Auf die Bedeutung dieses Parallelismus für die Theorie der Salze mit überschüssigen Säuremolekülen wurde schon weiter oben hingewiesen (S. 35).

Im Gegensatz zu der bathochromen Wirkung der Addition von Metallsalz und Säure an ein „normales“ Ketonsalz steht die hypsochrome Wirkung der Bindung von Wasser an eine solche Verbindung. So geben nach Stobbe und Haertel<sup>3)</sup> das orangerote Dichlorazetat des Dianisalazetons:  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3, 2\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$  und das granatrote Trichlorazetat des Dianisalzyklopentanons:  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3, 2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$  orangefarbene Dihydrate. Aus der Beobachtung von Kurt H. Meyer<sup>5)</sup>, daß das grüne Additionsprodukt von  $\text{SnCl}_4$  an Phenanthrenchinon an der Luft

<sup>1)</sup> F. Straus, B. 37, 3277 [1904]. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 106 [1911].

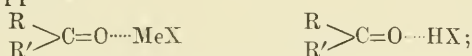
<sup>3)</sup> H. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 99 [1909]. <sup>4)</sup> A. Rosenheim u. W. Levy, B. 37, 3669 [1904]. <sup>5)</sup> K. H. Meyer, B. 41, 2568 [1908].

rot wird, dann im Exsikkator wieder die ursprüngliche grüne Farbe annimmt, und der Beobachtung von Pfeiffer<sup>1)</sup>, daß die schön gelb gefärbte  $\text{SnBr}_4$ -Verbindung des Salizylaldehyds:  $\text{SnBr}_4, 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}$  ein farbloses Dihydrat gibt, folgt, daß die Hydratisierung der Metallsalzverbindungen dem gleichen Gesetz gehorcht.

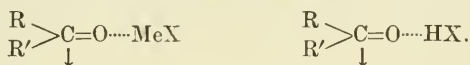
### c) Theorie der Halochromieerscheinungen<sup>2)</sup>.

Ein einfacher Erklärungsversuch der Halochromieerscheinungen liegt von P. Pfeiffer<sup>3)</sup> vor; er beruht auf folgendem Gedankengang:

Bei der Einwirkung von Metallsalzen und Säuren auf Aldehyde und Ketone lagert sich das Salz- bzw. Säuremolekül an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe an:



das hat zur Folge, daß nur an diesem Atom Absättigung von Affinitätsbeträgen stattfindet. Dem Addenden steht nun zunächst die geringe Affinität (Residualaffinität) der am Sauerstoff vorhandenen Partialvalenzkraft zur Verfügung. Nachdem diese abgesättigt ist, wird, nach den starken Wärmetönungen bei den Additionsreaktionen zu schließen, noch darüber hinaus Affinität des Sauerstoffatoms beansprucht, so daß dann notwendigerweise am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe freie Affinität auftreten, bzw. die dort schon vorhandene freie Affinität verstärkt werden muß; der Carbonylkohlenstoff wird auf diese Weise mehr oder weniger ungesättigt, nähert sich also in einem größeren oder geringeren Grade dem Zustand, wie er etwa dem Zentralatom des Triphenylmethyls zukommt, was wir symbolisch folgendermaßen ausdrücken können:



Die Entstehung solch ungesättigter Einzelkohlenstoffatome ist nach Pfeiffer die Ursache der Halochromieerscheinungen; diese ungesättigten C-Atome schließen sich als chromophore Einzelatome den farbgebenden Gruppen  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{O}$  usw. an, deren chromophore Natur ja ebenfalls durch ihren ungesättigten Charakter bedingt wird.

Zur Stütze dieser Halochromietheorie werden die von Schlenk<sup>4)</sup> so eingehend untersuchten Metallverbindungen der Ketone, die Metallketylen, herangezogen. Die einfachsten Metallketylen besitzen nach Schlenk

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **383**, 131 [1911]. <sup>2)</sup> Siehe auch die Theorie von H. J. Kauffmann, der die Annahme einer Valenzzersplitterung zugrunde liegt; z. B. B. **46**, 3788 [1913]. <sup>3)</sup> P. Pfeiffer, A. **376**, 292 [1910]; **383**, 92 [1911]; **412**, 253 [1917].

<sup>4)</sup> W. Schlenk u. T. Weickel, B. **44**, 1182 [1911]; W. Schlenk u. A. Thal, B. **46**, 2840 [1913].

die Formel  $\overset{\text{III}}{\text{R}_2\text{C}}-\text{OK}$ ; sie enthalten also ein dreiwertiges Kohlenstoffatom, dessen chromophore Natur die tiefe Farbe der Verbindungen bedingt.

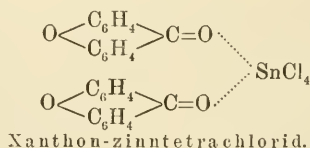
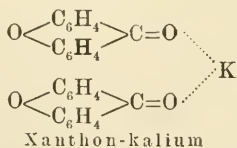
Vergleicht man nun diese Formel der Metallketylen mit der weiter oben für die Metallsalzverbindungen der Ketone angegebenen Formulierung, so erkennt man ohne weiteres die nahe konstitutionelle Verwandtschaft beider Körperklassen; bei beiden Verbindungsreihen ist das Metallatom an den Karbonylsauerstoff gebunden, und bei beiden werden die Farberscheinungen auf den ungesättigten Carbonylkohlenstoff zurückgeführt.

Daß das Metallatom in den Metallsalzverbindungen durch eine Nebenvalenzkraft, in den Metallketylen aber durch eine Hauptvalenzkraft an den Karbonylsauerstoff gebunden ist, spricht nicht gegen die Analogie der beiden Verbindungsreihen, da ja zwischen den beiden Valenzarten kein prinzipieller Unterschied besteht. Den Uebergang von den Metallketylen der Formel  $\text{R}_2\text{C}-\text{O}-\text{Me}$  zu den Metallsalzverbindungen  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{MeX}$  vermitteln die von Schlenk beschriebenen Metallketylen, welche auf ein Atom Kalium zwei Moleküle Keton enthalten:

2 Chromon, K  
tief orangerot

2 Xanthon, K.  
tiefblau

Schlenk erteilt ihnen die additive Formel  $\text{R}_2\text{C}-\text{OK} + \text{R}_2\text{C}=\text{O}$ . Da aber nicht einzusehen ist, warum die beiden Ketonmoleküle verschiedenartig gebunden sein sollten, so scheint die folgende Schreibweise <sup>1)</sup>  $\begin{matrix} \text{R}_2\text{C}=\text{O} \\ \text{R}_2\text{C}=\text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{K}$ , nach der die Affinität des Kaliumatoms gleichmäßig durch die beiden Karbonylsauerstoffatome abgesättigt wird, mehr Berechtigung zu haben <sup>2)</sup>; sie läßt die Beziehungen zwischen Metallketylen und halochromen Verbindungen recht einfach hervortreten:



Auf Grund der Bestimmung zahlreicher Absorptionsspektren haben vor allem Lifschitz und Lourié <sup>3)</sup> Stellung zur Pfeifferschen Ha-

<sup>1)</sup> Der Uebersichtlichkeit halber ist in dieser Formel die übliche Schreibweise der CO-Lücke nicht verändert worden; wir haben eben kein Mittel um Zwischenstufen zwischen  $\text{>C}=\text{O}\cdots$  und  $\text{>C}-\text{O}-$  in den Formeln zum Ausdruck zu bringen.

<sup>2)</sup> Von diesem Gesichtspunkt aus wäre die Darstellung von Verbindungen, die mehr als zwei Ketonmoleküle auf ein Metallatom enthalten, von großem Interesse (vielleicht eignen sich zu einer solchen Untersuchung die Erdalkalimetalle).

<sup>3)</sup> J. Lifschitz u. H. Lourié, Z. wiss. Phot. 16, 269 [1917]; C. 1917, II, 357.

lochromietheorie genommen. Sie halten den Pfeifferschen Gedanken, daß in den Molekülverbindungen der Aldehyde, Ketone usw., bedingt durch die einseitige Affinitätsabsättigung am Karbonylsauerstoff, chromophore Einzelkohlenstoffatome vorhanden sind, für durchaus berechtigt.

Nach Lifschitz und Lourié geben die farbigen Molekülverbindungen der Ketone, sowohl die der aliphatischen wie die der aromatischen Reihe, scharfe Absorptionsbanden, während die gewöhnlichen farbigen organischen Verbindungen (mit Ausnahme der Farbstoffe) verwaschene, breite, wenig tiefe Banden liefern. Diese breiten, verwaschenen Banden werden durch Uebereinanderlagerung nahe beieinander liegender Frequenzen hervorgerufen; derartige Frequenzen sind aber für gewöhnliche farbige Verbindungen durchaus verständlich, da diese im Chromophor mindestens zwei ungesättigte Atome, also auch mindestens zwei optische Resonatoren haben. Die schmalen Banden bei den farbigen Molekülverbindungen weisen nach Lifschitz und Lourié unbedingt darauf hin, daß ungestört schwingende Einzelresonatoren vorhanden sind, die chromophoren Einzelatomen zukommen.

Die Pfeifferschen Formeln, nach denen das C-Atom desjenigen Karbonyls, welches den Addenden trägt, als chromophores Einzelatom zu betrachten ist, fassen die Autoren als erste Annäherungsformeln auf: nach ihnen wirken die einzelnen im Molekül vorhandenen ungesättigten Gruppen aufeinander ein und können so sekundär einem anderen Atom chromophoren Charakter verleihen. Einen ähnlichen Gedanken hat auch Pfeiffer selbst ausgesprochen.

In jüngster Zeit hat G. Scheibe<sup>1)</sup> damit begonnen, die Absorptionsspektren gesättigter und ungesättigter Ketone und ihrer Molekülverbindungen quantitativ auszumessen. Dabei ist er zu einer Reihe interessanter Ergebnisse gekommen, die aller Voraussicht nach zu einer wesentlichen Klärung unserer theoretischen Anschauungen führen werden. Es ist ihm gelungen, die Absorptionsbanden der ungesättigten Ketone eindeutig den Aethylenlücken und dem Karbonyl zuzuordnen<sup>2)</sup> und zu zeigen, daß bei der Anlagerung von Addenden an die Ketone die den Aethylenlücken zugeschriebene Absorptionsbande nach langwelligeren Gebieten, die dem Karbonyl zugeschriebene Bande nach kurzwelligeren Gebieten verschoben wird. Mit der Pfeifferschen Halochromietheorie würde dieses Ergebnis dann in gutem Einklang stehen, wenn man die Lichtabsorption des Karbonyls dem Karbonylsauerstoff zuschriebe, die der „Aethylenlücken“ aber dem Karbonylkohlenstoff, bzw. einem Kohlenstoffatom, dessen

<sup>1)</sup> G. Scheibe, B. 57, 1330 [1924]; 58, 586 [1925].

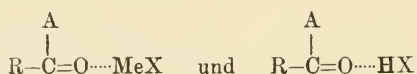
<sup>2)</sup> Siehe hierzu J. Lifschitz, J. Zimmermann, H. Lourié u. G. A. ten Bokkel-Huinink, R. 43, 403 [1924].



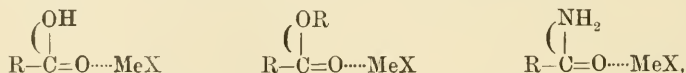
chromophorer Charakter (im Sinne von Lifschitz) durch Zusammenwirken von Karbonylkohlenstoff und Aethylenlücken entsteht.

Inwieweit lassen sich nun mit Hilfe der Pfeifferschen Halochromietheorie die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten, die wir für die Farben der Salz- und Säureverbindungen kennen gelernt haben, erklären? <sup>1)</sup>

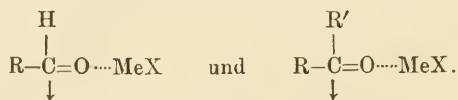
Eine recht einfache Deutung erfährt die Tatsache, daß die Salz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone immer tieferfarbig als die entsprechenden Verbindungen der Säuren, Ester und Amide sind. Der ungesättigte Zustand der Carbonyl-Kohlenstoffatome in den Molekülverbindungen



wird wesentlich mitbedingt durch die chemische Natur (den gesättigten, bzw. ungesättigten Zustand) der Radikale R und A. Es kann daher der Fall eintreten, daß die Radikale A einen größeren oder geringeren Teil der bei der Bildung der Additionsprodukte primär entstehenden freien Affinitätsbeträge des Karbonylkohlenstoffs für sich beanspruchen, wodurch natürlich die Farbenerscheinungen zurückgedrängt werden. Nun wissen wir, daß die Sauerstoff- und Stickstoffatome der Radikale OH, OR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> usw. mehr oder weniger ungesättigt sind (Bildung von Oxonium- und Ammoniumsalzen). Dementsprechend ist zu erwarten, daß gerade die Additionsprodukte der Säuren, Ester und Amide, bedingt durch sekundäre Absättigung von Affinitätsbeträgen zwischen den Carbonyl-C-Atomen und den O- bzw. N-Atomen der Gruppen OH, OR und NH<sub>2</sub>, relativ gesättigte Carbonyl-Kohlenstoffatome enthalten:



so daß sie, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, nicht so tiefarbig sein können, wie die analogen Verbindungen der Aldehyde und Ketone <sup>2)</sup>:



Die Gesetzmäßigkeit, daß die Säureverbindungen eine um so tiefere Farbe haben, je stärker die Säure ist, läßt sich folgendermaßen erklären: Nach der Arrheniusschen Dissoziationstheorie sind die Säuren um so weitgehender elektrolytisch dissoziiert (in wäßriger Lösung), je stärker sie

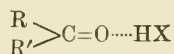
<sup>1)</sup> Siehe auch die interessanten Ausführungen von G. Reddelien, J. pr. Ch. [2] 91, 213 [1915]; B. 47, 1355 [1914].

<sup>2)</sup> Unter der Voraussetzung, daß ungesättigter Charakter und Farbe einander annähernd parallel gehen, was nur bei nahverwandten Verbindungen der Fall ist.

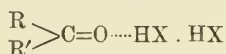


sind. Mithin wird in den relativ starken Säuren das saure Wasserstoffatom relativ locker gebunden sein, also einen verhältnismäßig großen Betrag an freier Affinität besitzen. Die Folge wird sein, daß sich bei der Bildung von Molekülverbindungen die Säuren im allgemeinen um so fester an den Carbonylsauerstoff binden, also um so mehr Affinität dieses Atoms für sich beanspruchen werden, je stärker sie sind. Stärkere Säuren werden also ungesättigtere Carbonyl-Kohlenstoffatome und somit tiefere Farben erzeugen als schwächere.

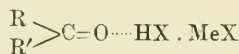
Addieren wir an den negativen Rest X der Säureverbindung



ein Säure- oder Metallsalzmolekül, gehen wir also zu den sauren Salzen

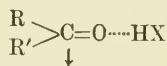
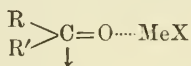


bzw. Doppelsalzen

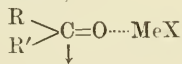


über, so wird ein bestimmter Betrag der Affinität des Restes X verbraucht, mithin die Bindung zwischen H und X gelockert, und das H-Atom relativ reich an freier Affinität. Folglich werden die Moleküle  $\text{HX} \cdot \text{A}$  mehr Affinität des Carbonyl-Sauerstoffatoms absättigen als die einfachen Moleküle  $\text{HX}$ , so daß im allgemeinen die ersteren tiefere Farben als die letzteren hervorrufen werden. Gerade dieses Resultat hat aber das Experiment ergeben.

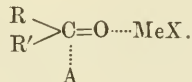
Die Tatsache, daß die halochromen Verbindungen



noch Wasser- und Benzolmoleküle <sup>1)</sup> aufnehmen können, bedarf keiner weiteren Erklärung. Die hypsochrome Wirkung dieser Addition ist eine einfache Folge der mehr oder weniger weitgehenden Absättigung des Carbonylkohlenstoffs <sup>2)</sup>:



tiefarbig



weniger tiefarbig

Der Einfluß von Zahl und Lage der Aethylenlücken, Methoxyle und Aminogruppen auf die Halochromieerscheinungen, und die Beziehungen zwischen der Basizität der Ketone und der Farbe ihrer Anlagerungsprodukte lassen sich noch nicht theoretisch ableiten. Dazu sind unsere

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 117 [1911].

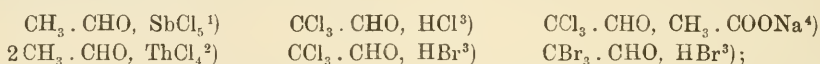
<sup>2)</sup> Diese Formeln ternärer Molekülverbindungen eröffnen uns die Aussicht auf die Deutung mancher katalytischer Reaktionen (siehe das Kapitel über Katalyse).

Kenntnisse über die Affinitätsverteilung in ungesättigten organischen Molekülen noch viel zu gering.

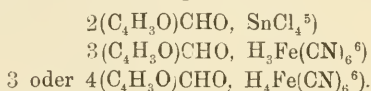
Im folgenden sollen noch die wichtigsten Salz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone systematisch zusammengefaßt werden.

#### d) Additionsprodukte der Aldehyde.

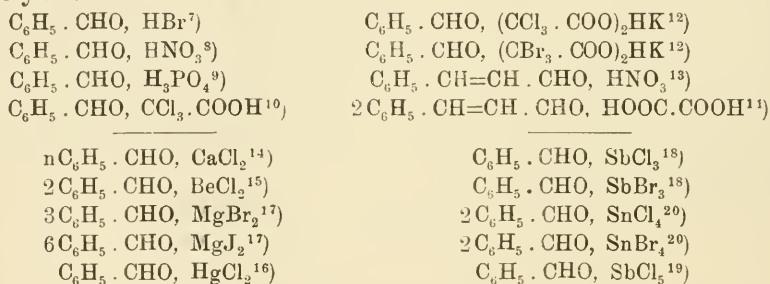
Die bisher dargestellten, wenig zahlreichen Verbindungen aliphatischer Aldehyde mit Säuren und Salzen leiten sich vom Azetaldehyd, Chloral und Bromal ab:



den Uebergang dieser Verbindungen zu denen der aromatischen Reihe vermitteln die Furfurol-Additionsprodukte:



Von den Säure- und Salzverbindungen des Benzaldehyds und Zimtaldehyds:

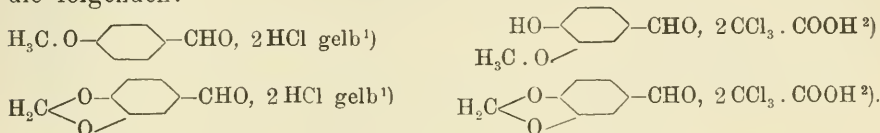


verdienen die Vereinigungen mit den sauren Alkalisalzen der Trichlor- und Tribromessigsäure, ferner die Vereinigungen mit Zinntetrachlorid, Zinntetrabromid, Antimonpentachlorid und Magnesiumjodid besondere Er-

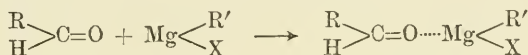
<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. W. Stellmann, B. **34**, 3380 [1901]. <sup>2)</sup> A. Rosenheim, V. Samter u. J. Davidsohn, Z. a. Ch. **35**, 449 [1903]. <sup>3)</sup> D. Vorländer, A. **341**, 21 u. 22 [1905]. <sup>4)</sup> Beilst. III. Bd. I, 930. <sup>5)</sup> P. Pfeiffer, A. **376**, 297 [1910]. <sup>6)</sup> F. Wagener u. B. Tollens, B. **39**, 410 [1906]. <sup>7)</sup> D. Vorländer, A. **341**, 18 [1905]; über die HBr-Verbindungen verschiedener aromatischer Aldehyde siehe M. Gomberg u. L. H. Cone, A. **376**, 233 [1910]. <sup>8)</sup> A. Shukow u. F. Kassatkin, C. **1909**, I, 1761. <sup>9)</sup> P. N. Raikow, Ch. Ztg. **1901**, 1134; Beilst. III, Bd. \*III, 4. <sup>10)</sup> Kendall u. Gibbons, Am. Soc. **37**, 149 [1915]; C. **1915**, I, 1258. <sup>11)</sup> Baeyer u. Villiger, B. **35**, 1211 [1902]. <sup>12)</sup> Koboseff, C. **1903**, II, 1238; F. **35**. <sup>13)</sup> Dumas u. Péligot, A. ch. (2) **57**, 322; Baeyer u. Villiger, B. **34**, 2692 [1901]. <sup>14)</sup> Eckman, A. **112**, 175 [1859]. <sup>15)</sup> R. Fricke u. L. Havestadt, Z. a. Ch. **146**, 122 [1925]. <sup>16)</sup> Stollé, B. **35**, 1591 [1902]. <sup>17)</sup> Menshutkin, C. **1906**, II, 1838. <sup>18)</sup> Menshutkin, C. **1913**, I, 805. <sup>19)</sup> Rosenheim u. Stellmann, B. **34**, 3377 [1901]. <sup>20)</sup> P. Pfeiffer, A. **376**, 296 [1910].

wähnung. Die  $\text{SnCl}_4$ -,  $\text{SnBr}_4$ - und  $\text{SbCl}_5$ -Verbindungen müssen wir nach unseren früheren theoretischen Erörterungen als reine Anlagerungsverbindungen der Formeln  $[\text{SnA}_2\text{X}_4]$  und  $[\text{SbAX}_5]$  auffassen, während der  $\text{MgJ}_2$ -Verbindung die Einlagerungsformel  $[\text{Mg}(\dots\text{A})_6]\text{X}_2$  zukommt.

Interessante anomale Oxoniumsalze aromatischer Aldehyde sind die folgenden:



Im Abschnitt über den „Mechanismus chemischer Reaktionen“ wird gezeigt, daß die Einwirkung der Alkylmagnesiumhalogenide auf die Aldehyde primär als reine Anlagerungsreaktion im Sinne des Schemas

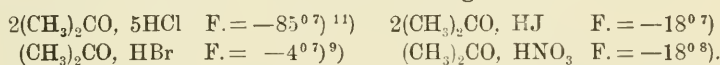


aufzufassen ist (Meisenheimer<sup>3)</sup>, Heß<sup>4)</sup>, Rheinboldt<sup>5)</sup>. Bei den Ketonen hat sich die entsprechende Molekülverbindung  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} > \text{C}=\text{O} \cdots \text{Mg} \begin{array}{c} \diagup \text{R}'' \\ \diagdown \text{X} \end{array}$  in einem Spezialfall wenigstens isolieren lassen<sup>6)</sup>.

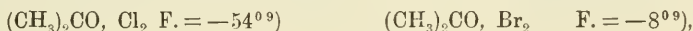
### e) Additionsprodukte der Ketone.

#### 1. Verbindungen aliphatischer Ketone.

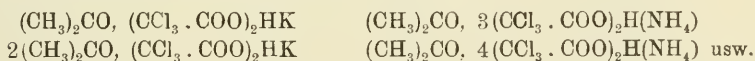
Am eingehendsten ist das Additionsvermögen des Azetons untersucht worden. Schon die einfachsten anorganischen Säuren, wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Salpetersäure vermögen mit Azeton charakteristische Oxoniumsalze zu geben:



Diesen Säureadditionen schließen sich die Halogenverbindungen:

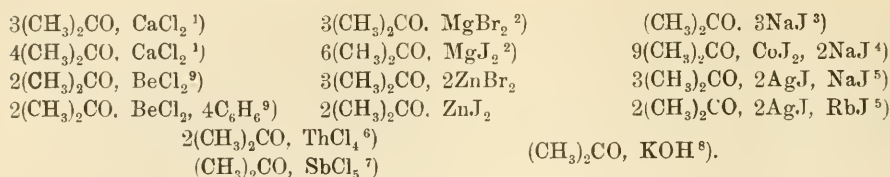


ferner die Additionsprodukte saurer Salze<sup>10)</sup>:



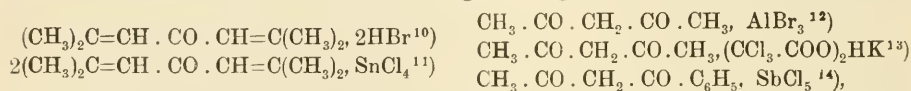
an. Außerdem kennen wir eine ganze Reihe von Vereinigungen des Azetons mit anorganischen Salzen, von denen hier einige aufgezählt seien:

<sup>1)</sup> Vorländer, A. **341**, 19 [1905]. <sup>2)</sup> Kendall u. Gibbons, l.c. <sup>3)</sup> J. Meisenheimer, B. **54**, 1655 [1921]; A. **442**, 180 [1925]. <sup>4)</sup> K. Heß u. H. Rheinboldt, B. **54**, 2043 [1921]; K. Heß u. W. Wustrow, A. **437**, 256 [1924]. <sup>5)</sup> H. Rheinboldt u. H. Roleff, B. **57**, 1921 (1924). <sup>6)</sup> A. Klages, B. **35**, 3635 [1902]. <sup>7)</sup> Archibald u. McIntosh, Soc. **85**, 919 [1904]; C. **1904**, II, 300, 585. <sup>8)</sup> McIntosh, Am. Soc. **27**, 1013 [1905]; C. **1905**, II, 960. <sup>9)</sup> Maaß u. McIntosh, Am. Soc. **34**, 1273 [1912]; C. **1913**, I, 695. <sup>10)</sup> Koboseff, C. **1903**, II, 1238. <sup>11)</sup> Masao Hirai, C. **1926**, II, 2051 gibt die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{HCl}$  (F. = -79,0°) an.



Bemerkenswert sind besonders die Azetonate des Berylliumchlorids und der Doppeljodide.

Daß auch ungesättigte aliphatische Ketone sowie Diketone Metallsalze und Säuren zu addieren vermögen, zeigen uns die Verbindungen:



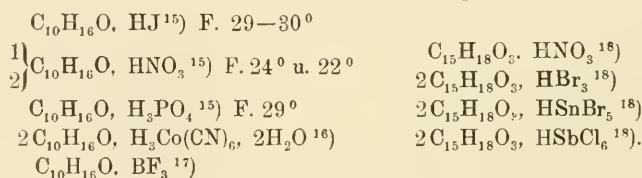
denen wir noch die Additionsprodukte des Azetessigesters



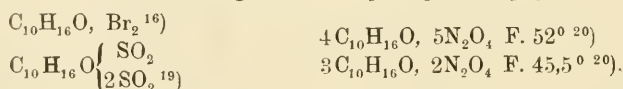
## 2. Verbindungen alizyklischer Ketone.

Es sind hier vor allem einige Verbindungen des Japankampfers  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  und des Santonins  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  zu erwähnen:

Säure- und Salzverbindungen:



Verbindungen mit  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

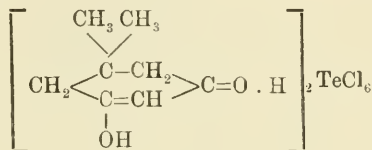


- <sup>1)</sup> W. Jacobs, C. 1915, I, 1255; siehe hierzu auch Hlasiwetz, J. 1850, 394.  
<sup>2)</sup> Menschutkin, C. 1906, II, 1838. <sup>3)</sup> Shipsey u. Werner, Soc. 103, 1255 [1913]. <sup>4)</sup> Cambi, C. 1907, I, 1531. <sup>5)</sup> E. Marsh u. Rhymes, Soc. 103, 781 [1913]; C. 1913, II, 751. <sup>6)</sup> Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z. a. Ch. 35, 451 [1903]. <sup>7)</sup> Rosenheim u. Stellmann, B. 34, 3377 [1901]. <sup>8)</sup> Vaubel, J. pr. [2] 43, 599 [1891]. <sup>9)</sup> R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. a. Ch. 146, 113, 114 [1925]; siehe auch R. Fricke u. L. Havestadt, Z. a. Ch. 146, 127 [1925].  
<sup>10)</sup> D. Vorländer u. M. Hayakawa, B. 36, 3528 [1903]. <sup>11)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 143, [1911]. <sup>12)</sup> E. P. Kohler, Am. 27, 241 [1902]; C. 1902, I, 1291. <sup>13)</sup> L. Koboseff, C. 1903, II, 1238. <sup>14)</sup> Rosenheim, Loewenstamm u. Singer, B. 36, 1833 [1903]. <sup>15)</sup> Shukow u. Kassatkin, C. 1909, I, 1760; Fleischer u. Kekulé, B. 6, 936 [1873]; Kachler, A. 159, 283 [1873]. <sup>16)</sup> Baeyer u. Villiger, B. 34, 2694 [1901]. <sup>17)</sup> Fr. Landolph, J. 1878, 640. <sup>18)</sup> E. Wedekind u. A. Koch, B. 38, 421, 429 [1905]. <sup>19)</sup> Bellucci u. Grassi, G. 44, I, 559 [1914]. <sup>20)</sup> P. Pascal u. Garnier, C. r. 176, 450 [1923]; C. 1923, III, 374.



Die letzteren Verbindungen sind besonders bemerkenswert; sie stehen, abgesehen von der  $\text{Br}_2$ -Verbindung, recht vereinzelt da. Zweifelloso handelt es sich hier um eine Restaffinitätsabsättigung zwischen dem Karbonylsauerstoff einerseits und dem Schwefel- bzw. Stickstoffatom der Moleküle  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  andererseits.

In neuerer Zeit ist noch das tellurchlorwasserstoffsäure Salz eines Dimethylhydroresorzins:

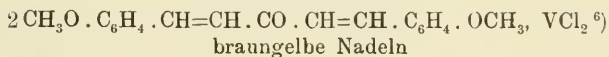
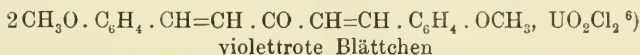
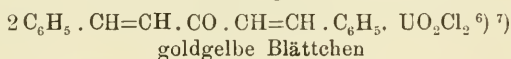
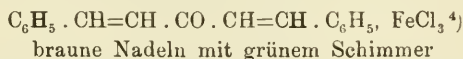
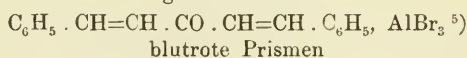
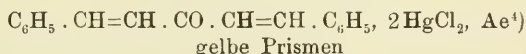


beschrieben worden <sup>1)</sup>).

### 3. Verbindungen aromatischer Ketone<sup>2)</sup>.

Ueber diese Verbindungen ist schon eingehend bei der Erörterung der Halochromieerscheinungen berichtet worden. An dieser Stelle seien noch einige halochrome Verbindungen spezieller Art angeführt, um so die Mannigfaltigkeit dieser Additionsprodukte zu zeigen (bei den theoretischen Erörterungen sind ja im wesentlichen nur die  $\text{SnCl}_4$ - und  $\text{HClO}_4$ -Verbindungen beschrieben worden).

#### Metallsalzverbindungen<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, C. 1924, I, 2699. <sup>2)</sup> Ueber halochrome Verbindungen von Ketonen mit 3 und 4 konjugierten Doppelbindungen siehe D. Vorländer, E. Fischer u. K. Kunze, B. 58, 1284 [1925]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu auch die Dissertation von P. Praetorius, Halle 1909, in der zahlreiche Uranylsalzverbb. von Ketonen beschrieben sind. <sup>4)</sup> F. Straus, B. 37, 3285 [1904]. <sup>5)</sup> E. P. Kohler, Am. 27, 253 [1902]. <sup>6)</sup> W. Dilthey u. O. Rauchhaupt, B. 57, 309 [1924]. <sup>7)</sup> P. Praetorius u. Fr. Korn (B. 43, 2744 [1910]) berichten über die lichtchemische Umwandlung der  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ -Verb. des Dibenzalazetons, welche nach ihnen noch 2 Mol.  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  enthält, in ein dimeres Produkt; siehe hierzu auch H. Stobbe u. E. Färber, B. 58, 1548 [1925].





schwarze Kristalle

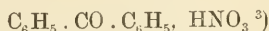


schwarze, grünschillernde Nadeln

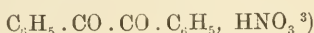
Säureverbindungen<sup>2)</sup>:



farblos



schwach gelblich



intensiv gelb



|  
orangerot



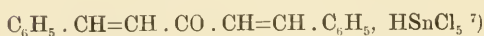
orangefarbene Kristalle



orangefarbene Nadeln



dunkelrotes Pulver



zinnoberrote Kristalle



schwarzviolettes Kristallpulver



dunkelgrünes Pulver



orange gelbes Pulver

Halogenverbindungen



grüne Verbindung.

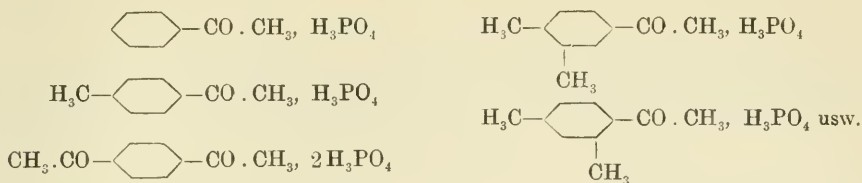
Es sei dann noch auf die von Klages<sup>11)</sup> studierten Phosphate

<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. W. Levy, B. 37, 3670 [1904]. <sup>2)</sup> Die Nitrate bilden nach Reddelien (l. c.) die erste Reaktionsstufe bei der Nitrierung der Ketone.

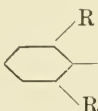
<sup>3)</sup> G. Reddelien, J. pr. (2), 91, 213 [1915]. <sup>4)</sup> Kurt H. Meyer, B. 43, 157 [1910].

<sup>5)</sup> D. Vorländer u. E. Mumme, B. 36, 1481 [1903]; S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, C. 1903, II, 284. <sup>6)</sup> D. Vorländer u. M. Hayakawa, B. 36, 3537 [1903].

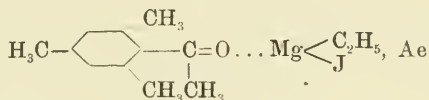
<sup>7)</sup> A. Rosenheim u. W. Levy, B. 37, 3669 [1904]. <sup>8)</sup> A. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 101 [1909]; D. Vorländer u. E. Mumme, B. 36, 1477 [1903]. <sup>9)</sup> A. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 111 [1909]. <sup>10)</sup> D. Vorländer, E. Fischer u. K. Kunze, B. 58, 1284 [1925]. <sup>11)</sup> A. Klages, B. 32, 1549 [1899].



hingewiesen.

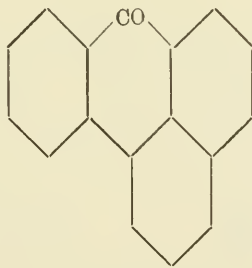
An oo-disubstituierte Ketone  Phosphorsäure anzu-

lagern, gelingt nicht. Hier liegt eine typisch sterische Hinderung bei Additionsreaktionen vor, die sich ganz den sterischen Hinderungen bei der Bildung von Estern, Oximen usw., die ebenfalls auf die Erschwerung primärer Anlagerungen zurückzuführen sind, an die Seite stellt. Daß durch gewisse Addenden die sterische Hinderung überwunden werden kann, zeigt sehr schön die Tatsache, daß sich Azetylmesitylen nach Klages<sup>1)</sup> mit Äthylmagnesiumjodid leicht zu der Molekülverbindung:

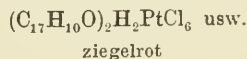
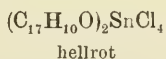
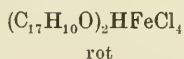


vereinigen läßt, aus der mit Wasser das unveränderte Azetylmesitylen zurückgebildet wird.

Die von Perkin<sup>2)</sup> dargestellten Salz- und Säureverbindungen des Benzanthrone



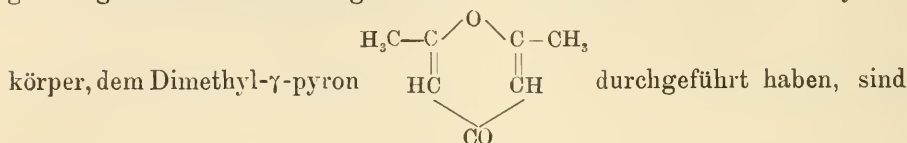
und seiner Oxyderivate verdienen ebenfalls besondere Erwähnung:



<sup>1)</sup> A. Klages, B. 35, 2635 [1902]. <sup>2)</sup> A. G. Perkin, C. 1920, III, 483; siehe auch A. G. Perkin u. G. D. Spencer C. 1922, III, 1171 über die SnCl<sub>4</sub>-Verbindung eines Äthoxybenzanthrone.

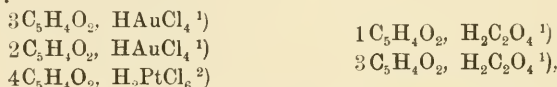
## 4. Verbindungen der Pyrone.

Wohl mitbedingt durch die Tatsache, daß Collie und Tickle ihre grundlegenden Untersuchungen über Oxoniumsalze mit einem Pyron-



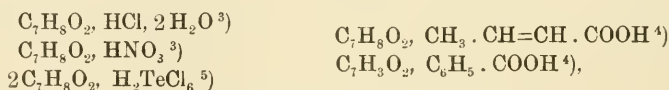
gerade die Pyrone in der Folgezeit eingehend auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht worden. Es gelang zahlreiche Salz- und Säureverbindungen der Pyrone darzustellen, deren Konstitution wir uns nach den früheren Erörterungen so vorzustellen haben, daß die Addenden an den Carbonylsauerstoff, und nicht etwa an den Aethersauerstoff gebunden sind.

Daß schon  $\gamma$ -Pyrone selbst Oxoniumsalze gibt, zeigen die folgenden Verbindungen:

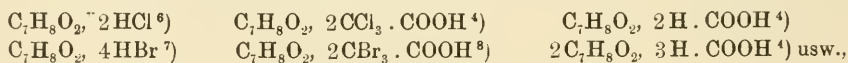


von denen die Mehrzahl „überschüssige“ Ketonmoleküle enthält.

Etwa 40 Additionsprodukte leiten sich von dem leicht zugänglichen Dimethyl- $\gamma$ -pyron ab. Wir kennen hier „normal“ zusammengesetzte Oxoniumsalze:



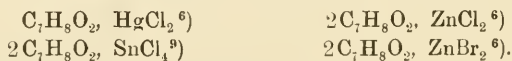
Oxoniumsalze mit „überschüssigen“ Säuremolekülen:



sowie auch ein Salz mit „überschüssigem“ Ketonmolekül:



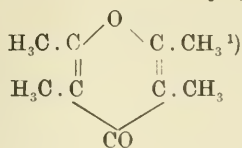
Ferner haben sich einige Salzverbindungen darstellen lassen:



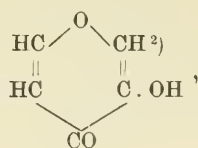
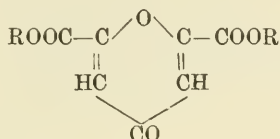
Sichtbare Halochromieerscheinungen treten bei allen diesen Verbindungen nicht auf; sie sind sämtlich farblos, absorbieren also im ultravioletten Teil des Spektrums.

<sup>1)</sup> R. Willstätter u. R. Pummerer, B. **37**, 3740 [1904]. <sup>2)</sup> A. Werner, A. **322**, 312 [1902]. <sup>3)</sup> J. N. Collie u. Th. Tickle, Soc. **75**, 710 [1899]; C. **1899**, II, 370. <sup>4)</sup> J. Kendall, Am. Soc. **36**, 1222 [1914]; C. **1914**, II, 406. <sup>5)</sup> G. F. Morgan u. H. D. K. Drew, C. **1924**, I, 2699. <sup>6)</sup> M. Gomberg u. L. H. Cone, A. **376**, 225—27 [1910]. <sup>7)</sup> D. McIntosh, Am. Soc. **32**, 542 [1910]; C. **1910**, I, 1724. <sup>8)</sup> W. A. Plotnikow, C. **1908**, I, 2042. <sup>9)</sup> P. Pfeiffer, A. **383**, 143 [1911].

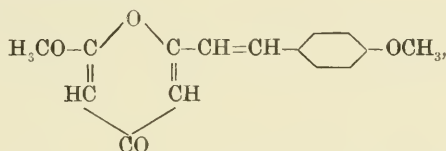
## Daß Tetramethylpyron



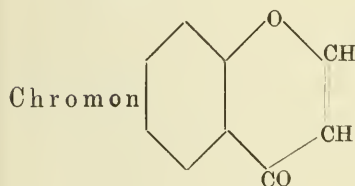
, Pyromekonsäure

Chelidonsäureester<sup>3)</sup>

und Yangonin, ein

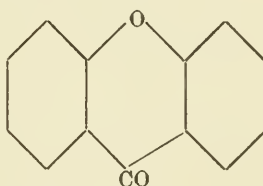
Bestandteil der Kawawurzel<sup>4)</sup>:

sich dem Pyron und Dimethylpyron ganz an die Seite stellen, sei nur erwähnt.

Wichtiger aber ist die Tatsache, daß auch die Benzo- $\gamma$ -Pyrone,

Chromon

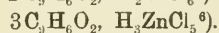
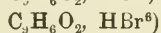
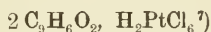
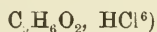
und Xanthon



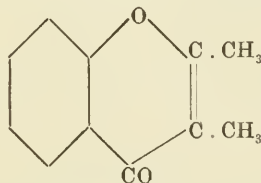
, sowie

ihre zahlreichen Derivate typische Oxoniumsalze und Metallsalzverbindungen geben<sup>5)</sup>.

Beim Chromon selbst kennen wir die Salze:

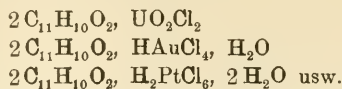
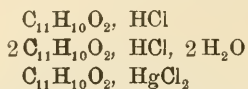
Ihnen schließen sich die von Simonis und Elias<sup>8)</sup> dargestellten Ver-

bindungen des Dimethylchromons



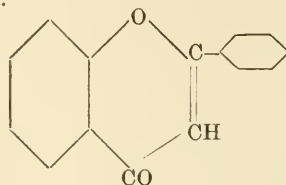
an:

<sup>1)</sup> Beilst. III, Bd. \*III, 543. <sup>2)</sup> Beilst. III, Bd. I, 626. <sup>3)</sup> R. Willstätter u. R. Pummerer, B. **37**, 3749 [1904]. <sup>4)</sup> W. Borsche u. M. Gerhardt, B. **47**, 2910 [1914]. <sup>5)</sup> Nach F. Arndt u. J. Pusch geben auch die Chromanone und Thiochromanone farbige Molekülverbindungen mit Metallsalzen und Säuren; B. **58**, 1648 [1925]. <sup>6)</sup> M. Gomberg u. L. H. Cone, A. **376**, 230 [1910]. <sup>7)</sup> S. Ruhemann, Soc. **81**, 419 [1902]; C. **1902**, I, 998. <sup>8)</sup> H. Simonis u. A. Elias, B. **48**, 1499 [1915].



Platinchlorwasserstoffsäure Salze alkylierter Chromone sind von Ruhe-  
mann <sup>1)</sup> beschrieben worden.

Daß auch Derivate des Flavons



, vor allem

einige natürliche gelbe Pflanzenfarbstoffe, Salze und Säuren addieren können, wissen wir aus einer Untersuchung von A. G. Perkin (1896) <sup>2)</sup>. Die Oxyderivate des Flavons bilden, mit Schwefelsäure oder den Halogenwasserstoffsäuren in kochendem Eisessig zusammengebracht, stark gelb bis rot gefärbte additionelle Verbindungen, die meist auf 1 Mol. Flavon 1 Mol. Säure enthalten. Durch Wasser werden sie wieder quantitativ in ihre Komponenten gespalten. Von den natürlichen Flavonderivaten geben nach Perkin die Farbstoffe Chrysin und Apigenin keine Oxoniumsalze. Relativ beständig sind die Luteolinsalze; sie werden bei der Temperatur des siedenden Anilins noch nicht zersetzt; die meisten anderen Salze (Hydrochloride und Hydrobromide) werden schon bei 100° in Farbstoff und Säure zerlegt. Halogenisierung des Flavons stört die Additionsfähigkeit.

Die relativ tiefe Farbe der Oxyflavonsalze ist leicht verständlich, da ja die Flavone ringgeschlossene Chalkone darstellen, also zu einer Körperklasse gehören, für die die Halochromieerscheinungen direkt charakteristisch sind. Einige der Perkinschen Salze seien kurz angeführt:

Luteolin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , orangerot

Fisetin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , scharlachrot

Luteolin,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ockerfarben

Myrizetin,  $\text{HBr}$ , orangerot

Querzetin,  $\text{HBr}$ , orangegebl

Querzetin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , orangefarben

Morin,  $\text{HBr}$ , orangefarben

Rhamnazin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , scharlachfarben

Morin,  $\text{H}_2\text{SO}_4(-\text{H}_2\text{O})$ , orangerot <sup>3)</sup>.

Ihnen schließen sich die Verbindungen der Xanthonreihe an:

Xanthon,  $\text{HClO}_4$ , hellgelb <sup>4)</sup>

2 Xanthon,  $\text{SnCl}_4$ , gelb <sup>5)</sup> <sup>6)</sup>

2 (2-Oxyxanthon),  $\text{SnCl}_4$ , gelbbraun <sup>7)</sup>

$\beta$ -Phenonaphtoxanthon,  $\text{HBr}$ , gelb <sup>5)</sup>

(5-Methoxyxanthon),  $\text{HBr}$ , hellgelb <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote <sup>1)</sup> auf S. 97. <sup>2)</sup> A. G. Perkin, Soc. 69, 1439 [1896]; C. 1896, II, 970; vgl. auch 1895, II, 406; 1896, I, 813. <sup>3)</sup> Dieses Salz enthält nach Perkin für eine additionelle Verbindung 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zu wenig! <sup>4)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher, B. 43, 178 [1910]. <sup>5)</sup> M. Gomberg u. L. H. Cone, A. 376, 232 [1910]. <sup>6)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 144 [1911]. <sup>7)</sup> P. Pfeiffer, A. 398, 170 [1913].

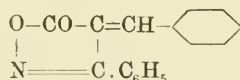


## 5. Verbindungen der Pyridone und der Benzalisoaxazolone.

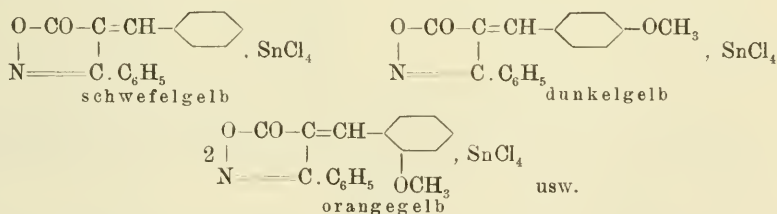
Von den  $\gamma$ -Pyronen kommen wir durch Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch die Iminogruppe zu den  $\gamma$ -Pyridonen  $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ ; auch sie geben leicht Salz- und Säureverbindungen, die wir, in Analogie zu den Verbindungen der Pyrone, zweckmäßig als Oxoniumsalze auffassen. Besonders auffällig ist die leichte Bildung anomal zusammengesetzter Pyridonsalze mit überschüssiger organischer Komponente:

Pyridon, $\text{HCl}^1)$	
Pyridon, $\text{HCl}$ , $2\text{HgCl}_2^1)$	2 Lutidon, $\text{H}_2\text{PtCl}_6^3)$
2 Pyridon, $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , $\text{H}_2\text{O}^1)$	2 Lutidon, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^3)$
2 Pyridon, $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}^2)$ , F. $110^\circ$	2 Lutidon, $\text{HCl}^2)$ , F. $277^\circ$
2 Pyridon, $\text{HBr}$ , $\text{H}_2\text{O}^2)$ , F. $112^\circ$	2 Lutidon, $\text{HJ}_3^2)$ , F. $165^\circ$ usw.
2 Pyridon, $\text{HJ}$ , $\text{H}_2\text{O}^2)$ , F. $140^\circ$	

Recht interessante Metallsalzverbindungen von typisch halochromem Charakter leiten sich nach André Meyer<sup>4)</sup> vom hellgelben Benzalphenylisoaxazon

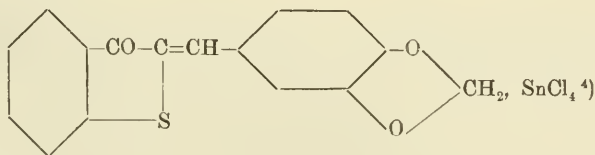


und seinen Derivaten ab:



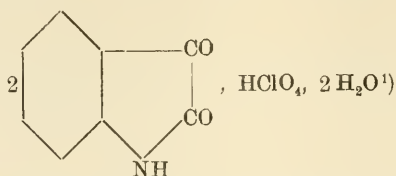
Die strukturelle Analogie der Benzalphenylisoaxazolone zu den Chalkonen  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  ist unverkennbar; sie macht uns die Farbe der Salzverbindungen verständlich.

Anhangsweise sei noch auf die violettschwarze Molekülverbindung eines Indogenids:



<sup>1)</sup> J. U. Lerch, M. 5, 404 [1884]. <sup>2)</sup> P. Petrenko-Kritschenko u. Th. Stamoglu, C. 1903, I, 167. <sup>3)</sup> Beilst. III, Bd. IV, 130. <sup>4)</sup> A. Meyer, C. r. 156, 714 [1913]; C. 1913, I, 1429.

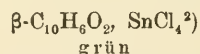
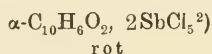
und auf das blaßgelbliche Perchlorat des Isatins:



hingewiesen; die letztere Verbindung ist weniger tieffarbig als ihre organische Komponente.

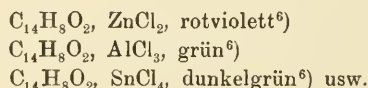
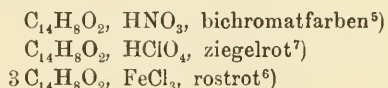
## 6. Verbindungen der Chinone.

Die einzige bisher bekannte Metallsalzverbindung des p-Chinons besitzt die Formel  $C_6H_4O_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $C_6H_6$ <sup>2)</sup>; sie ist dunkelrot gefärbt. Vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon leiten sich die beiden Additionsprodukte



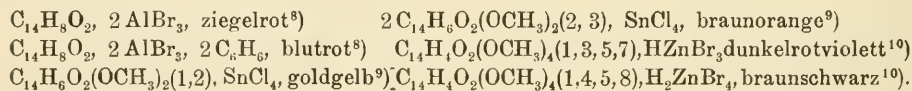
ab, denen sich noch die Naphthazarinverbindung  $2C_{10}H_4O_2(OH)_2$ ,  $CH_3COOK$ <sup>3)</sup> anschließt.

Besonders zahlreich sind die Salz- und Säureverbindungen des Phenanthrenchinons<sup>4)</sup>:



Ihre tiefen Farben zeigen sehr schön den starken Einfluß des Ringschlusses auf die Halochromieerscheinungen; denn die entsprechenden Verbindungen des offenen Benzils sind ganz hellfarbig.

Daß sich auch vom Anthrachinon und seinen Derivaten charakteristisch gefärbte Molekülverbindungen ableiten, zeigen die folgenden Beispiele:

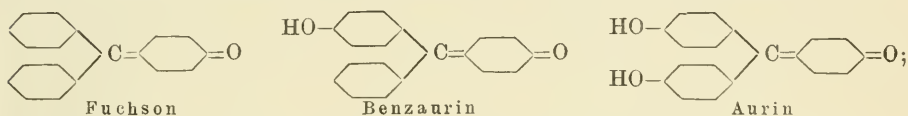


<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. K. Höbold, B. **43**, 1080 [1910]. <sup>2)</sup> Kurt H. Meyer, B. **41**, 2568 [1908]. <sup>3)</sup> A. G. Perkin u. Ch. R. Wilson, Soc. **83**, 129 [1903]; C. **1903**, I, 466. <sup>4)</sup> Ueber die „basischen“ Eigenschaften des Phenanthrenchinons siehe auch J. Knox u. H. R. Will, C. **1920**, I, 218. <sup>5)</sup> F. Kehrman u. M. Mattisson, B. **35**, 343 [1902]; 3-Nitrophenanthrenchinon addiert kein  $HNO_3$ , J. Schmidt u. A. Kämpf, B. **35**, 3119 [1902]. <sup>6)</sup> Kurt H. Meyer, B. **41**, 2568 [1908]. <sup>7)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher B. **43**, 178 [1910]. <sup>8)</sup> E. P. Kohler, Am. **27**, 241 [1902]; C. **1902**, I, 1291. <sup>9)</sup> P. Pfeiffer, A. **398**, 186 [1913]. <sup>10)</sup> O. Fischer u. H. Ziegler, J. pr. [2] **86**, 302 [1912].

Erwähnt seien dann noch das Perchlorat des Chrysochinons (dunkelviolet) <sup>1)</sup>, das auf 1 Mol. Chinon 1 Mol. Ueberchlorsäure enthält, und das dunkelblaue Perchlorat des Zweikernchinons Cörlignon <sup>2)</sup> mit dem Mol.-Verhältnis 1:2.

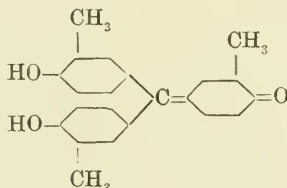
### 7. Verbindungen der Fuchsons und Phtalide.

Die Fuchsons <sup>3)</sup> vereinigen sich, entsprechend ihrem Ketoncharakter, mit einer Reihe von Säuren zu gut kristallisierten Salzen. Bekannt sind vor allem die Perchlorate und die Chloro- und Bromstannate des Fuchsons, des p-Oxyfuchsons (Benzaurins) und des pp'-Dioxyfuchsons (Aurins):



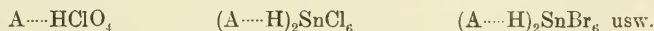
sie besitzen alle einen schönen, grünen oder blauen Oberflächenglanz.

Ihnen schließen sich die in jüngster Zeit dargestellten Salze des o-Kresaurins: <sup>4)</sup>



mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure usw. an.

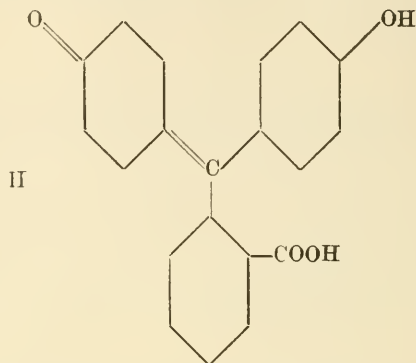
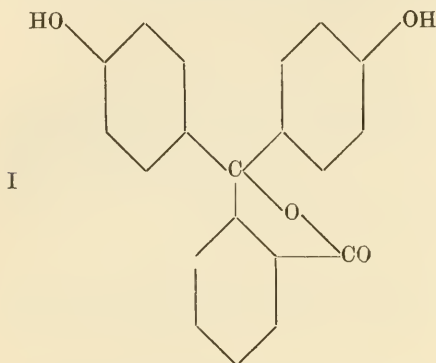
Man sollte nun erwarten, daß all diese salzartigen Verbindungen, deren Zusammensetzung sich durch die Formeln



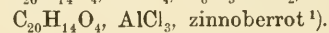
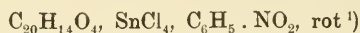
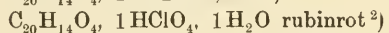
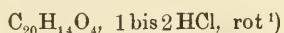
wiedergeben läßt, wesentlich tiefer farbig als ihre Grundkörper sind. Das ist aber nicht der Fall. Zwar zeigen die Salze des Fuchsons eine, wenn auch nicht allzustarke, Farbvertiefung (von orange nach rot), dagegen sind die orangefarbenen Salze des Benzaurins und die roten Salze des Aurins etwas weniger tieffarbig als ihre organischen Komponenten. Daß in den Lösungen der Salze der Fuchsonreihe normalere Verhältnisse herrschen, zeigen die von Kurt H. Meyer <sup>5)</sup> bestimmten Absorptionsspektren einiger Verbindungen des Fuchsons und Benzaurins. Eine genaue systematische Durcharbeitung des Gebiets wäre sehr erwünscht.

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold, A. Metzler, B. **43**, 2624 [1910].  
<sup>2)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. K. Höbold, B. **43**, 1080 [1910]. <sup>3)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 328 [1917]; siehe auch K. A. Hofmann, H. Kirmreuther u. A. Thal, B. **43**, 184 [1910]. <sup>4)</sup> M. Gomberg u. L. C. Anderson. Am. Soc. **47**, 2030 [1925].  
<sup>5)</sup> Kurt H. Meyer, B. **41**, 2575 [1908].

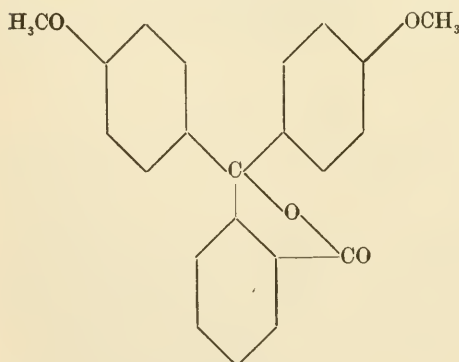
Nahe verwandt mit dem Fuchson ist bekanntlich das Phenolphthalein, dem man in Form der farblosen freien Verbindung die „Phtalidformel“ I, in Form des roten Alkalisalzes aber die „Fuchsonformel“ II zuerteilt:



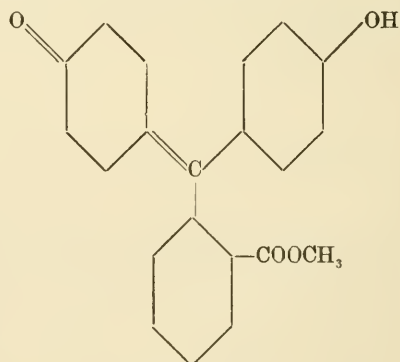
Von ihm leiten sich intensiv farbige Molekülverbindungen mit Säuren und Salzen ab:



Ob diesen Additionsprodukten das laktoide oder das chinoide Phenolphthalein zugrunde liegt, läßt sich deshalb nicht entscheiden, weil sowohl der laktoide Dimethyläther, als auch der chinoide Ester des Phenolphthaleins tieffarbige  $\text{SnCl}_4$ - und  $\text{AlCl}_3$ -Verbindungen gibt<sup>3)</sup>:



laktoider Aether

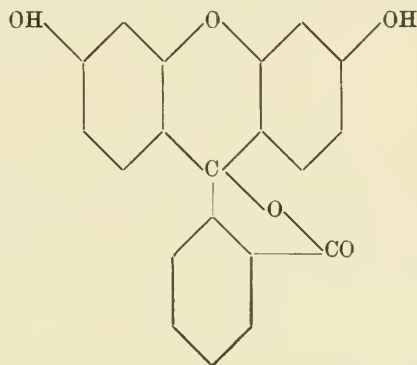


chinoider Ester

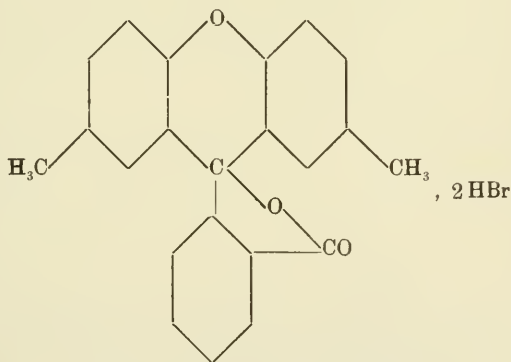
<sup>1)</sup> Kurt H. Meyer u. A. Hantzsch, B. 40, 3479 [1907]. <sup>2)</sup> K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, B. 42, 4856 [1909]. <sup>3)</sup> Kurt H. Meyer u. A. Hantzsch nehmen für die Mol.-Verb. des Phenolphthaleins und seiner Methyl-derivate chinoide Struktur an und führen auf diese die charakteristischen Lichtabsorptionen zurück. Ich selbst vermute, daß sich in all diesen Mol.-Verbindungen ein ungesättigtes zentrales Kohlenstoffatom herausbildet, welches als typischer Einzelchromophor wirkt.

laktoid  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4, \text{SnCl}_4, \text{rot}^1) \\ \text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4, \text{AlCl}_3, \text{zinnoberrot}^1) \end{array} \right.$  chinoid  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4, \text{SnCl}_4, \text{rot}^1) \\ \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4, \text{AlCl}_3, \text{zinnoberrot}^1). \end{array} \right.$

Ein ganz anderes Verhalten als Phenolphthalein zeigt das ihm sonst so nahe stehende Fluoreszein<sup>2)</sup>:



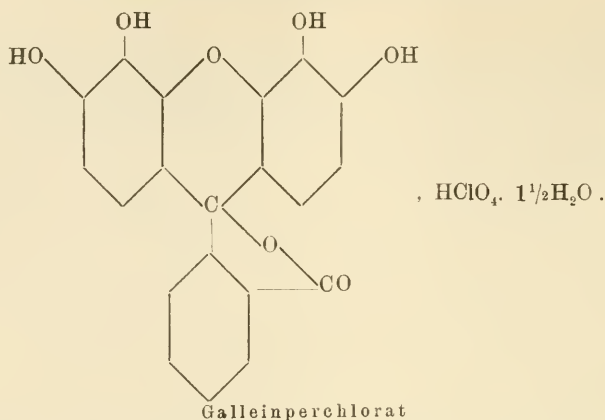
Sein bromwasserstoffsäures Salz  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5, \text{HBr}^3)$  ist hellerfarbig als Fluoreszein selbst; sein Perchlorat<sup>4)</sup> ist gelb gefärbt. Dem Fluoreszein fehlt also anscheinend die Fähigkeit, tieffarbige Molekülverbindungen zu geben, was um so merkwürdiger ist, als das bromwasserstoffsäure Salz des farblosen Dimethylfluorans<sup>3)</sup> orangegelb gefärbt ist. Das Perchlorat des Galleins<sup>5)</sup> besitzt eine tiefrote Farbe mit grünem Oberflächenglanz.



Dimethylfluoranhydrobromid

<sup>1)</sup> Kurt H. Meyer u. A. Hantzsch, B. 40, 3479 [1907]. <sup>2)</sup> Ueber die Bedeutung der Bildung und Zersetzung der Säureverb. des Fluoreszeins für die Lumineszenzerscheinungen siehe B. Batscha, B. 59, 314 [1926]. <sup>3)</sup> M. Gomberg u. L. H. Cone, A. 376, 216 [1910]. <sup>4)</sup> K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, B. 42, 4856 [1909]. <sup>5)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. K. Höbold, B. 43, 1082 [1910].





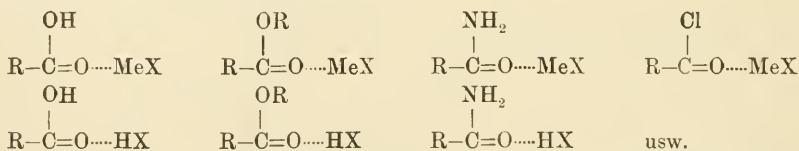
Aus diesen Angaben ergibt sich zur Genüge, daß die Molekülverbindungen der Phtalidreihe noch keineswegs als aufgeklärt betrachtet werden können.

#### 4. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, IV. Teil.

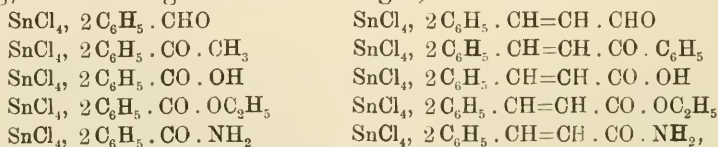
##### Verbindungen der Karbonsäuren und ihrer Derivate.

Wir wollen in diesem Abschnitt die so zahlreichen Verbindungen zusammenfassen, die durch Vereinigung von Metallsalzen und Säuren mit Karbonsäuren und ihren Salzen, mit Säurehalogeniden, mit Säureanhydriden, mit Estern und Amiden entstehen. Nur die physiologisch wichtigen Salzverbindungen der Aminosäuren sollen in einem besonderen Kapitel besprochen werden.

Die Karbonsäuren und ihre oben erwähnten Derivate enthalten sämtlich die Karbonylgruppe  $>\text{C}=\text{O}$ : es liegt daher nahe anzunehmen, daß diese auch hier, wie bei den Aldehyden und Ketonen, als Anlagerungszentrum für Salze und Säuren wirkt:



Zugunsten dieser Auffassung spricht vor allem, daß wir so, und nur so, eine recht einfache Systematik sämtlicher Molekülverbindungen der Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Amide usw. erhalten, deren Zusammensetzung, wie die folgende Tabelle zeigt <sup>1)</sup>:



vielfach eine ganz übereinstimmende ist.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 376, 285 [1910].

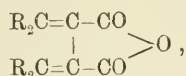
Auch sind die Halochromieerscheinungen ungesättigter Karbonsäuren und ihrer Derivate, wie vor allem die Farbenreaktionen der Piperinsäure:<sup>1)</sup>



des Pfefferalkaloids Piperin:

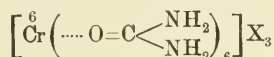


und der Fulgide:<sup>2)</sup>

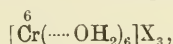


von denen sich farbige Molekülverbindungen mit Säuren und Salzen ableiten, nur dann verständlich, wenn wir diese Verbindungen den farbigen Additionsprodukten entsprechend konstituierter Aldehyde und Ketone an die Seite stellen. Würden wir etwa beim Piperin die Salz- und Säuremoleküle an den Stickstoff des Piperidinrestes binden, so entfielen jede Erklärungsmöglichkeit für die Farbvertiefungen, da solche bei Aminsalzen noch nie beobachtet worden sind.

Für ein spezielles Säureamid, den Harnstoff  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , konnte Werner<sup>3)</sup> direkt experimentell nachweisen, daß die Metallsalzaddition am Karbonylsauerstoff erfolgt. Denn die Hexaharnstoffchromsalze



sind die vollständigen Analoga der Hexaquosalze (Chromsalzhydrate)



und nicht etwa der Hexamminsalze (Luteosalze)



### a) Verbindungen der Säurehalogenide und Säureanhydride.

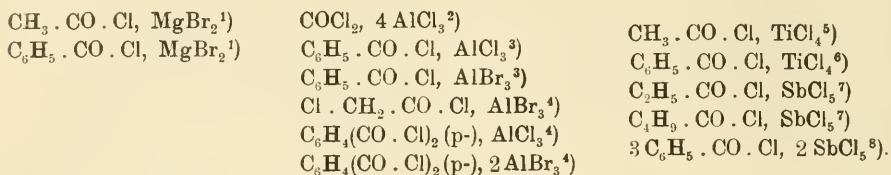
Verbindungen der Säurehalogenide mit Säuren fehlten bis vor kurzem noch ganz. Neuerdings ist es aber Bergmann<sup>4)</sup> gelungen, die Schwefelsäureverbindung des Benzoylchlorids:



darzustellen. Diese und ähnliche Molekülverbindungen spielen nach Bergmann eine wesentliche Rolle bei den Benzoylierungen bei Gegenwart von Schwefelsäure.

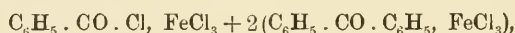
<sup>1)</sup> Siehe hierzu A. Ladenburg u. M. Scholtz, B. **27**, 2959 [1894]; M. Scholtz, B. **28**, 1188 [1895]. <sup>2)</sup> H. Stobbe u. R. Dietzel, B. **55**, 3567 [1922]; R. Dietzel u. J. Naton, B. **58**, 1314 [1925]; die Halochromieerscheinungen der Fulgide folgen den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die der Ketone! <sup>3)</sup> A. Werner u. D. Kalkmann, A. **322**, 313 [1902]. <sup>4)</sup> M. Bergmann u. Fr. Radt, B. **54**, 1652 [1921].

Weit zahlreicher sind die heute schon bekannten Vereinigungen der Säurehalogenide mit Metallsalzen, von denen hier einige aufgezählt seien:

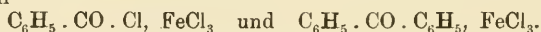


Ob die als Flüssigkeiten beschriebenen Additionsprodukte 5  $\text{COCl}_2$ , 2  $\text{AlCl}_3$  und 3  $\text{COCl}_2$ , 2  $\text{AlCl}_3$  einheitliche chemische Substanzen sind, erscheint sehr zweifelhaft.

Besonderes Interesse beanspruchen nur die Verbindungen der Aluminiumhalogenide, denen eine wesentliche Rolle bei den Friedel-Crafts'schen Synthesen zukommt. Die von Nencki<sup>9)</sup> beschriebene gelbbraune, kristallinische Eisenchloridverbindung:

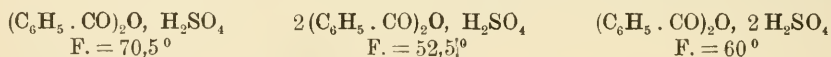


nach ihm ein Zwischenprodukt bei der Benzophenonsynthese aus Benzoylchlorid und Benzol mit Eisenchlorid als Katalysator, ist nach Böeseken<sup>10)</sup> ein Gemisch von

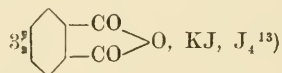
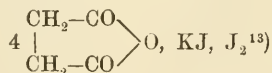
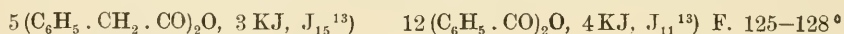


Daß auch Sulfonsäurechloride Aluminiumsalze zu addieren vermögen, zeigt die Verbindung<sup>11)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

Von den Molekülverbindungen der Säureanhydride seien zunächst die von Kendall und Carpenter<sup>12)</sup> dargestellten Sulfate:



erwähnt. Dann sind noch die Kaliumpolyjodidverbindungen:



und die Vereinigungen des Essigsäureanhydrids mit den Alkalisalzen organischer Säuren

<sup>1)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, II, 1720. <sup>2)</sup> E. Baud, C. 1905, II, 386.

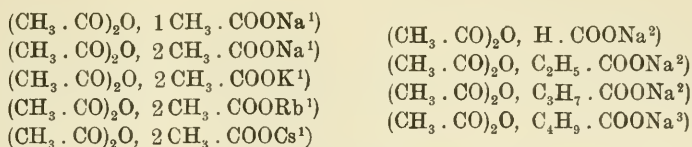
<sup>3)</sup> B. Menschutkin, C. 1911, I, 481. <sup>4)</sup> E. P. Kohler, C. 1902, I, 1292.

<sup>5)</sup> A. Bertrand, Bl. [2] 33, 403 [1880], C. 1880, 393. <sup>6)</sup> A. Bertrand, Bl. [2] 34, 631 [1880], C. 1881, 38. <sup>7)</sup> A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, B. 35, 1117 [1902].

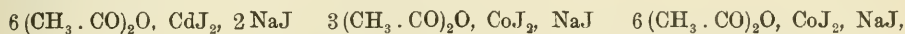
<sup>8)</sup> A. Rosenheim u. W. Stellmann, B. 34, 3380 [1901].

<sup>9)</sup> M. Nencki, B. 32, 2414 [1899]. <sup>10)</sup> J. Böeseken, R. 22, 315 [1903], C. 1903, II, 203.

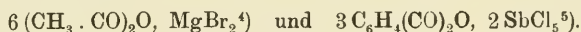
<sup>11)</sup> E. P. Kohler, C. 1900, II, 1261. <sup>12)</sup> J. Kendall u. C. D. Carpenter, C. 1915, I, 984. <sup>13)</sup> A. M. Clover, C. 1904, I, 1078; 1920, III, 714.



von Interesse. Den Kaliumpolyjodidverbindungen schließen sich weiterhin einige Additionsprodukte von Doppeljodiden an<sup>3)</sup>:



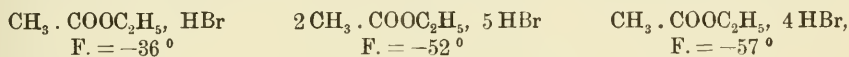
bei denen die Anhydridmoleküle wohl ebenfalls an die Alkalimetallatome gebunden sind. Außerdem kennen wir noch die beiden Additionsprodukte



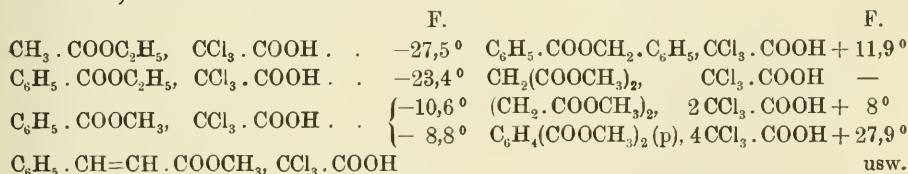
### b) Verbindungen der Ester.

Wir wollen zunächst die Molekülverbindungen<sup>6)</sup> der offenen Ester kennen lernen, dann gehen wir zur Besprechung der zyklischen Ester, der Laktone über.

Von Oxoniumsalzen der offenen Ester sind einige Hydrobromide<sup>6)</sup>:

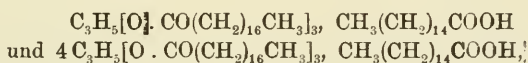


ein Ferrozyanid<sup>7)</sup>:  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{H}_4\text{FeCy}_6$  und eine Reihe von Trichlorazetaten<sup>8)</sup> beschrieben worden:



Die Hydrobromide zersetzen sich schon weit unter  $0^\circ$ , die Trichlorazetate sind meist beständiger.

Ob die beiden physiologisch interessanten Verbindungen der Palmitinsäure mit dem Fett Stearin



die von Kremann und Kropsch<sup>9)</sup> beschrieben worden sind, den übrigen

<sup>1)</sup> H. Franzen, B. 41, 3641 [1908]. <sup>2)</sup> D. E. Tsakalotos, C. 1910, II, 449.

<sup>3)</sup> L. Cambi, C. 1907, I, 1531. <sup>4)</sup> B. Menshutkin, C. 1906, II, 1720.

<sup>5)</sup> A. Rosenheim u. W. Stellmann, B. 34, 3381 [1901]. <sup>6)</sup> O. Maaß u.

D. McIntosh, C. 1913, I, 695. <sup>7)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. 34, 2692

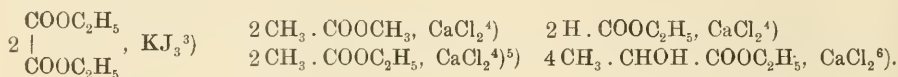
[1901]. <sup>8)</sup> J. Kendall u. J. E. Booge, C. 1916, II, 976; das Trichlorazetat des

Benzoessäureesters tritt in zwei Formen auf. <sup>9)</sup> R. Kremann u. R. Kropsch,

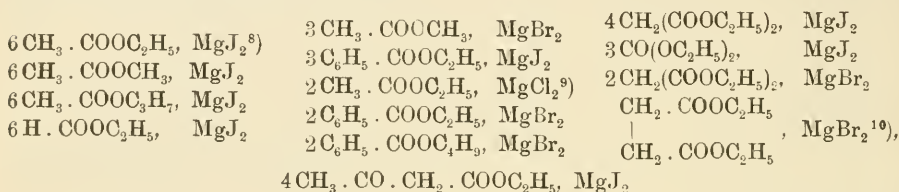
M. 35, 561 [1914].

Säureverbindungen der Ester in der Konstitution entsprechen, wäre noch zu untersuchen<sup>1)</sup>.

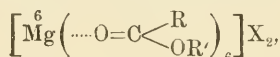
Die Alkali- und Erdalkalisalzverbindungen der Ester sind ebenfalls nur wenig zahlreich<sup>2)</sup>:



Um so besser aber sind die Magnesiumsalzverbindungen der Ester untersucht worden. Wie die folgenden, vor allem von Menschutkin<sup>7)</sup> beschriebenen Komplexsalze zeigen:



vermag ein Magnesiumsalzmolekül im Maximum sechs Estermoleküle aufzunehmen. Es entstehen so die Einlagerungsverbindungen:



die ganz den Hexahydraten  $[\text{Mg}(\cdots \text{OH}_2)_6] \text{X}_2$  entsprechen. Die Komplexsalze mit den Molekularverhältnissen 1:2, 1:3 und 1:4 sind wohl als reine Anlagerungsverbindungen aufzufassen, falls nicht etwa polymolekulare Systeme vorliegen.

Interessante Kadmiumchloridverbindungen geben die Lezithine<sup>11)</sup>; sie enthalten auf 1 Mol. Lezithin 1 Mol. Kadmiumchlorid; so entspricht die  $\text{CdCl}_2$ -Verbindung des Lezithins aus Menschenhirn der Zusammensetzung:



Daß sich auch Doppelsalze mit Estern vereinigen können, zeigen die von Marsh<sup>12)</sup> dargestellten „Esterate“:

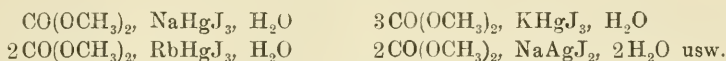
<sup>1)</sup> Nach einer Privatmitteilung von A. Grün lagern die Monoglyzeride 1 Mol., die Diglyzeride 2 Mol. und die Triglyzeride 3 Mol. Fettsäure zu Molekülverbindungen an.

<sup>2)</sup> A. Skrabal u. Flach (M. 40, 431 [1920]) beschreiben eine ganze Reihe hierhergehöriger Alkalipolyjodidverbindungen; siehe auch Clover, C. 1920, III, 714.

<sup>3)</sup> A. Skrabal, B. 50, 581 [1917]. <sup>4)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, II, 1716.

<sup>5)</sup> Allain, J. 1885, 1159. <sup>6)</sup> Strecker, A. 91, 355 [1854]; siehe auch Schreiner, A. 197, 12 [1879]. <sup>7)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, I, 648; 1906, II, 1841. <sup>8)</sup> E. Blaise, C. 1905, I, 346. <sup>9)</sup> Allain, J. 1886, 1301. <sup>10)</sup> J. Sudborough, H. Hibbert u. St. H. Beard, C. 1904, II, 421. <sup>11)</sup> C. Levene u. C. J. West, C. 1919, I, 84; S. Fränkel, Bioch. Zeitschrift 124, 222 [1921]. <sup>12)</sup> J. E. Marsh, Soc. 105, 2368 [1914]; C. 1915, I, 80.

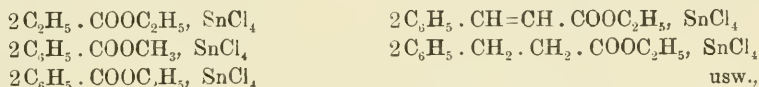




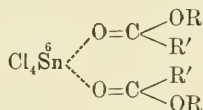
Von Salzen dreiwertiger Metalle scheinen nur Aluminiumchlorid und Eisenchlorid an Ester addiert worden zu sein:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{AlCl}_3^1)$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5, \text{AlCl}_3^2)$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{FeCl}_3^3)$ ,  
von Salzen vierwertiger Metalle: Titanchlorid<sup>4)</sup> und die Zinnhalogenide  $\text{SnCl}_4$   
und  $\text{SnBr}_4^5)$ .

Zu besonders interessanten Ergebnissen hat die Untersuchung der  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen geführt. Wir kennen zunächst eine Reihe von Vereinigungen von  $\text{SnCl}_4$  mit Monokarbonsäureestern, die, wie nachfolgende Formeln zeigen:

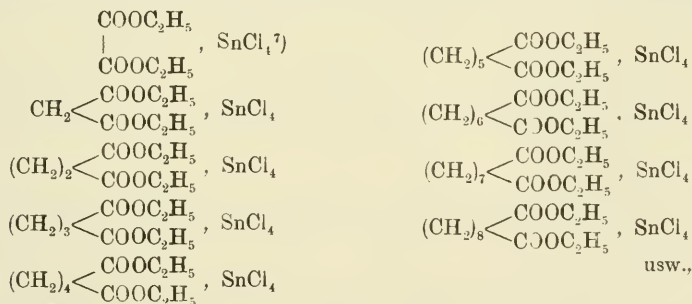


eine ganz normale Zusammensetzung besitzen, also als reine Additionsverbindungen der Formel:



aufzufassen sind. Wie Kurnakow<sup>6)</sup> auf Grund von Viskositätsmessungen zeigen konnte, existieren diese Verbindungen auch (mehr oder weniger stark dissoziiert) in flüssigem Zustand.

Auch die Verbindungen mit Dikarbonsäureestern und mit Estern zweiwertiger Alkohole scheinen auf den ersten Blick normal zusammengesetzt zu sein, indem bei ihnen ganz allgemein auf 1 Mol.  $\text{SnCl}_4$  1 Mol. Ester kommt:

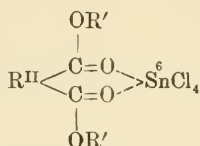


<sup>1)</sup> Gustavson, Beilst., III, Bd. II, 1139. <sup>2)</sup> G. Perrier, Bl. [3] 9, 1049 [1893]; C. 1893, II, 43, 199. <sup>3)</sup> A. Rosenheim u. W. Levy, B. 37, 3668 [1904].

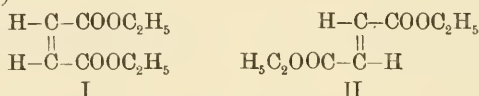
<sup>4)</sup> E. Demarçay, Bl. [2] 20, 127; J. 1873, 515. <sup>5)</sup> P. Pfeiffer u. O. Halperin, Z. a. Ch. 87, 335 [1914]; N. S. Kurnakow u. N. N. Beketow, C. 1923, I, 1537; N. S. Kurnakow, S. J. Perelmutter u. F. P. Kanow, C. 1923, I, 1538; W. Hieber, A. 439, 97, [1924]; W. Hieber u. R. Becker, A. 444, 249 [1925]. <sup>6)</sup> I. c.

<sup>7)</sup> M. Lewy, J. pr. [1] 37, 480 [1846].

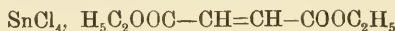
so daß sie sich ganz glatt nach dem Ringschema:



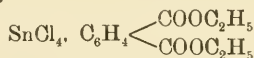
formulieren lassen, wobei sich allerdings ergibt, daß die Zahl der Ringatome (5—13) gar keine Rolle bei der Bildung der Verbindungen spielt, ganz im Gegensatz zu dem, was wir sonst von Ringsystemen wissen (Baeyersche Spannungsregel). Hierzu kommt noch, daß nicht nur Maleinsäureester (I), was sterisch durchaus verständlich wäre, sondern auch Fumarsäureester (II)



eine  $\text{SnCl}_4$ -Verbindung der Zusammensetzung:

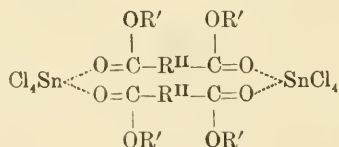


gibt, daß außer dem o-Phtalsäureester auch Iso- und Terephtalsäureester Verbindungen der Formel:



geben, obgleich doch m- und p-Kondensationsprodukte des Benzols nur in Ausnahmefällen existieren.

W. Hieber<sup>1)</sup> konnte nun auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen der  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen in Äthylenbromidlösung zeigen, daß die Verbindungen von  $\text{SnCl}_4$  (auch von  $\text{SnBr}_4$ ) mit Dikarbonsäureestern sämtlich bimolekular sind; daher muß ihnen ganz allgemein die Konstitutionsformel:



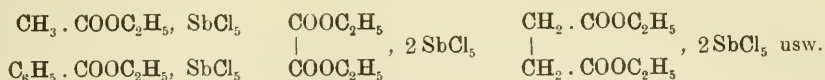
zugeschrieben werden, wodurch ihre Zusammensetzung auch sterisch durchaus verständlich wird<sup>1)</sup>.

Durch eine Untersuchung der  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen der Äthan- und Äthylentetrakarbonsäureester konnte Hieber diese Formulierung noch weiter stützen.

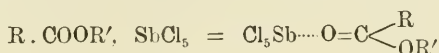
Entsprechend der nahen chemischen Verwandtschaft zwischen Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid gehören auch die Esterate des letzteren<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Weil sämtliche Verbindungen nunmehr hochatomare Ringsysteme enthalten.

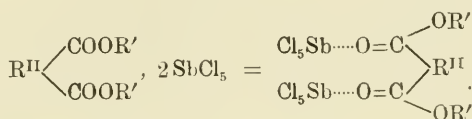
<sup>2)</sup> A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, B. 35, 1115 [1902].



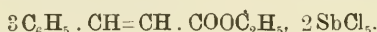
zu den reinen Anlagerungsverbindungen; sie enthalten aber, da im Antimonpentachlorid nur noch eine Koordinationsstelle frei ist, auf ein Molekül  $\text{SbCl}_5$  nur ein Molekül Monokarbonsäureester oder ein halbes Molekül Dikarbonsäureester, entsprechend den Formeln:



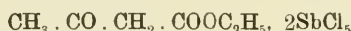
und



Eine anomale Zusammensetzung besitzt nur die Zimtsäureesterverbindung <sup>1)</sup>:



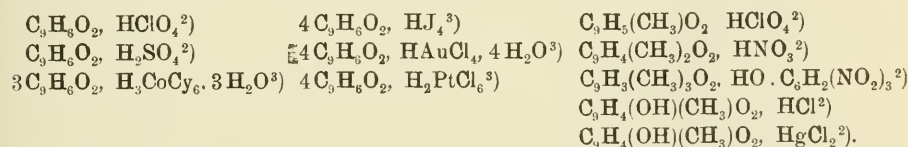
In der Azetessigesterverbindung:



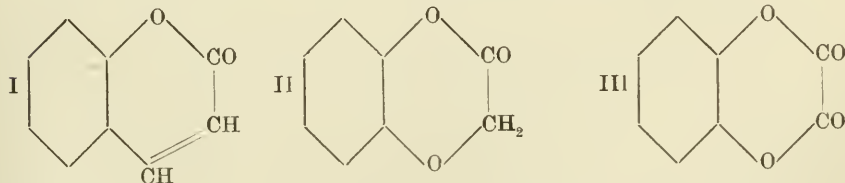
scheinen Keto- wie Estergruppe anlagernd zu wirken.

Von den zyklischen Estern sind am besten die Laktone der Kuminreihe auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht worden.

Die Salze der Kuminen mit Chlorwasserstoff, Ueberchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Pikrinsäure sind ganz normal zusammengesetzt. Dagegen zeigen die Salze mit Komplexsäuren, [wie Platinchlorwasserstoffsäure, Goldchlorwasserstoffsäure und der Säure  $\text{HJ}_4$ , in dem Sinne eine anomale Zusammensetzung, daß auf ein Äquivalent der Säure zwei oder sogar vier Kuminmoleküle kommen. Einige dieser Oxoniumsalze der Kuminreihe seien hier angeführt ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 = \text{Kumin}$ ):



Die dem Kumin (I) nahe verwandten Laktone II und III:



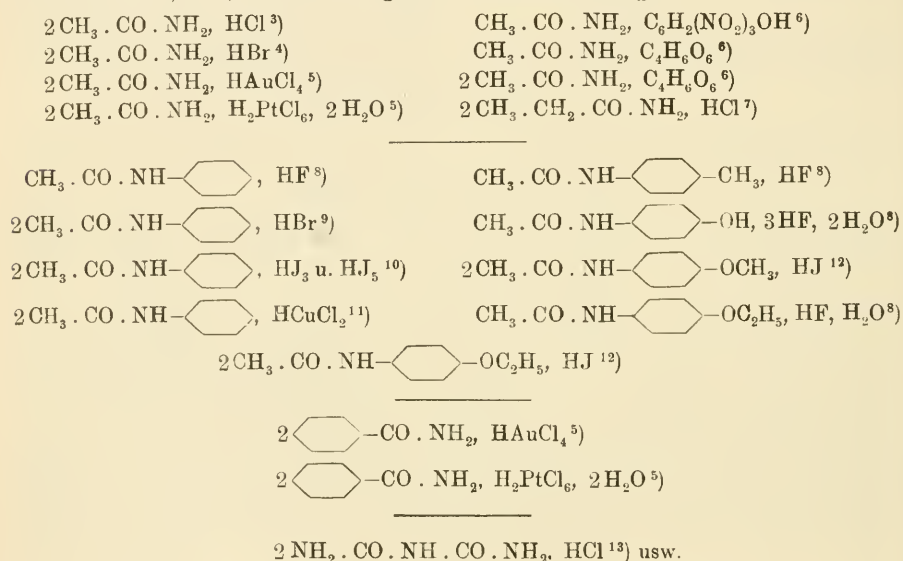
<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. W. Levy, B. **37**, 3667 [1904]. <sup>2)</sup> B. N. Ghosh, C. **1916**, I, 215. <sup>3)</sup> G. Th. Morgan u. F. M. G. Micklethwait, C. **1906**, II, 337. Eine Kaliumpolyjodidverbindung siehe bei A. M. Clover, C. **1920**, III, 714.

geben ebenfalls leicht Oxoniumsalze<sup>1)</sup>; wir kennen solche mit Salzsäure, Salpetersäure, Ueberchlorsäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure; sie enthalten auf ein Molekül Lakton zwei Moleküle Säure.

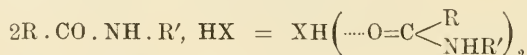
### c) Verbindungen der Säureamide.

Es seien hier zunächst die Molekülverbindungen einfacherer Säureamide zusammengestellt; dann folgt eine kurze Besprechung der Salz- und Säureverbindungen des Piperins, Antipyrins und Harnstoffs.

Mit großer Leichtigkeit werden von den Amiden anorganische wie organische Säuren aufgenommen<sup>2)</sup>; es bilden sich so charakteristische Oxoniumsalze, die, wie die folgende Uebersicht zeigt:



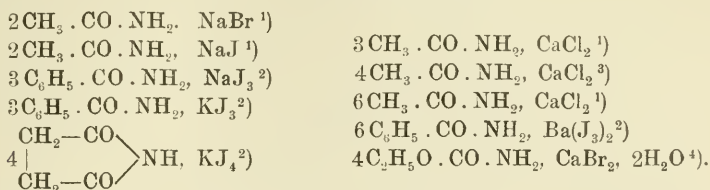
in zahlreichen Fällen dem anomalen Typus



entsprechen; normal zusammengesetzt sind vor allem die Fluoride, doch kommen bei ihnen auch saure Salze vor.

<sup>1)</sup> B. N. Ghosh, l. c. <sup>2)</sup> Die Verbb. mit organischen Säuren werden im wesentlichen bei den rein organischen Molekülverbindungen aufgeführt. <sup>3)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 178. <sup>4)</sup> J. Topin, A. ch. [7] 5, 111 [1895]; C. 1895, 1112. <sup>5)</sup> R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. a. Ch. 146, 141 [1925]. <sup>6)</sup> G. Wyruboff, Z. Kr. 27, 635 [1897]; C. 1897, I, 1151. <sup>7)</sup> F. Sestini, Z. [2] 7, 64 [1871]; C. 1871, 178. <sup>8)</sup> R. Weinland u. H. Lewkowitz, Z. a. Ch. 45, 39 [1905]. <sup>9)</sup> J. Topin, A. ch. [7] 5, 129 [1895]; C. 1895, 1112. <sup>10)</sup> H. L. Wheeler u. P. Walden, Am. 18, 85—90 [1896]; C. 1896, I, 747; J. 1896, 1107. <sup>11)</sup> W. Comstock, Am. 20, 77 [1898]; C. 1898, I, 568. <sup>12)</sup> W. O. Emery, Am. Soc. 38, 140 [1915]; C. 1916, I, 698; auch die Polyjodide sind bekannt. <sup>13)</sup> C. Finckh, A. 124, 332 [1862].

Von den Salzverbindungen der Säureamide interessieren uns zunächst solche mit Alkali- und Erdalkalisalzen:



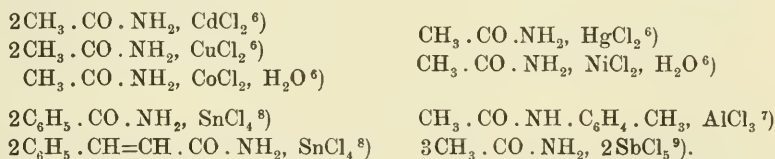
Die Kalziumbromidverbindung des Urethans ist unter dem Namen Kalmonal als Sedativum in den Arzneischatz eingeführt worden.

Ihnen schließen sich die Magnesiumsalzverbindungen<sup>5)</sup>:

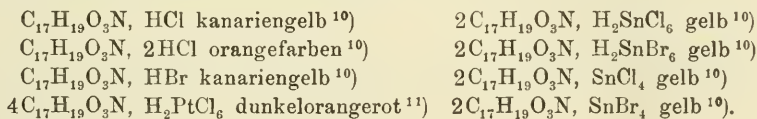


an. Im Maximum scheinen also von einem Molekül eines Erdalkali- und Magnesiumsalzes sechs Moleküle eines Amids addiert zu werden, wobei die Einlagerungsverbindungen  $\left[ \text{Me} \left( \dots \text{O} = \text{C} < \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_6 \right] \text{X}_2$ , mit koordinativ sechswertigem Zentralatom, entstehen.

Daß die Säureamide auch sonstige Metallsalze zu addieren vermögen, zeigt folgende Uebersicht:



Als typisches Säureamid gibt auch das Alkaloid Piperin ganz charakteristische Molekülverbindungen:



Diese bieten deshalb besonderes Interesse, weil sie gelb bis orangefarben sind, also zu den halochromen Verbindungen gehören (siehe auch S. 84).

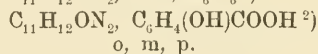
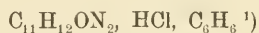
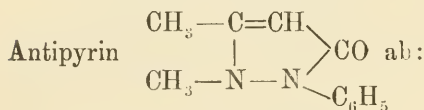
<sup>1)</sup> B. Menschutkin, C. 1909, I, 909. <sup>2)</sup> F. J. Moore u. R. M. Thomas, C. 1915, I, 668. Siehe hierzu auch A. M. Clover, C. 1920, III, 714. <sup>3)</sup> P. Kusnezow, C. 1909, II, 681. <sup>4)</sup> v. Feilitsch, Berl. klin. Wochenschr. 51, 1864 [1915]; C. 1915, I, 1181. <sup>5)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, II, 1719, 1840. <sup>6)</sup> André, J. 1886, 1303. <sup>7)</sup> Perrier, Bl. [3] 11, 926 [1894]. <sup>8)</sup> P. Pfeiffer, A. 376, 309 [1910]. <sup>9)</sup> A. Rosenheim u. W. Stellmann, B. 34, 3377 [1901]. <sup>10)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 148 [1911]. <sup>11)</sup> Beilst. III. Bd. III, 926.



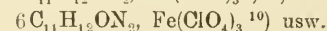
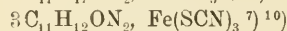
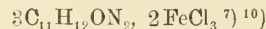
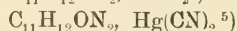
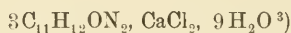
Daß im Gegensatz zum Piperin  $\text{H}_2\text{CO}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \text{NC}_5\text{H}_{10}$ , das Piperidid der Benzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$  und das Piperidid der Zimtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$  keine Halochromieerscheinungen im sichtbaren Teil des Spektrums zeigen, ist auf Grund der Regeln, die wir bei den Aldehyden und Ketonen über den Einfluß der Aethylenlücken und Methylendioxygruppen auf die Farbenreaktionen kennen gelernt haben, ohne weiteres verständlich (siehe S. 70, 71).

Die allbekannte Farbenreaktion des Piperins mit konzentrierter Schwefelsäure, Bildung einer blutroten Lösung, beruht ebenfalls auf einer Halochromieerscheinung; gießt man die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung vorsichtig in Wasser, so verschwindet die Farbe, und es setzt sich ein weißer Niederschlag von unverändertem Piperin ab. Isoliert wurde die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verbindung des Piperins noch nicht.

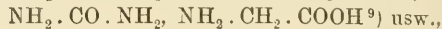
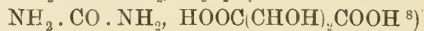
Besonders zahlreiche Salz- und Säureverbindungen leiten sich vom



o, m, p.



Therapeutische Bedeutung scheint ihnen, abgesehen vom salizylsauren Salz, dem Salipyrin, nicht zuzukommen; hingegen gewinnen in letzter Zeit die entsprechenden Verbindungen des Harnstoffs immer mehr an praktischem und theoretischem Interesse. Das gilt weniger von den Oxoniumsalzen des Harnstoffs:



<sup>1)</sup> A. Reyckler, Bl. [3] 27, 612 [1902]; C. 1902, II, 370.

<sup>2)</sup> G. Patein u. E. Dufau, Bl. [3] 15, 847 [1896]; C. 1896, II, 240.

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. F. Wittka, B. 48, 1308 [1915].

<sup>4)</sup> M. C. Schuyten, Ch. Z. 21, 11 [1897].

<sup>5)</sup> M. C. Schuyten, C. 1897, II, 615.

<sup>6)</sup> M. C. Schuyten, C. 1889, II, 37; Pfeiffer u. Wittka, l. c.

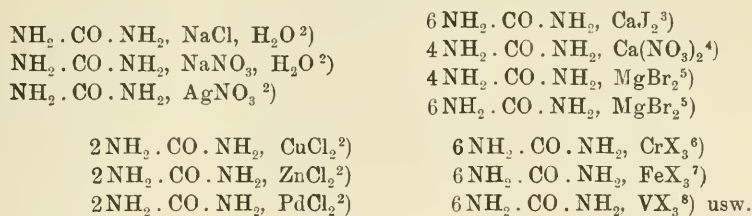
<sup>7)</sup> F. Calzolari, C. 1912, I, 262.

<sup>8)</sup> Beilst. III, Bd. I, 1294, 1295; IV, Bd. III, 54, 55.

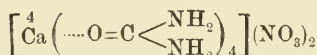
<sup>9)</sup> C. Matignon, Bl. [3] 11, 575 [1894]; C. 1894, II, 150.

<sup>10)</sup> R. F. Weinland u. O. Schmid, C. 1923, III, 62.

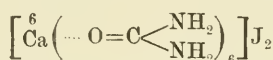
als vielmehr von seinen Verbindungen mit Salzen <sup>1)</sup>:



Das technisch leicht zugängliche Tetraharnstoffkalziumnitrat:

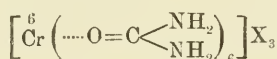


scheint ein brauchbares stickstoffhaltiges Düngemittel zu sein; das Hexaharnstoffkalziumjodid:



wird unter dem Namen Jodfortan zu therapeutischen Zwecken in den Handel gebracht.

Ueber die schön grün gefärbten Hexaharnstoffchromsalze, die zuerst von Sell <sup>6)</sup> durch Einwirkung von Harnstoff auf Chromylchlorid, später von Pfeiffer <sup>6)</sup> aus Chromchloridhydrat und Harnstoff erhalten worden sind, liegt eine eingehende Untersuchung von Werner und Kalkmann <sup>6)</sup> vor, durch die für diese Komplexsalze die Formel:



bewiesen wird. Ganz entsprechend sind die Hexaharnstoffeisensalze und die Hexaharnstoffvanadinsalze konstituiert:



<sup>1)</sup> Anhangsweise sei hier die tiefviolett gefärbte  $\text{HgCl}_2$ -Verb. des Diphenylkarbazids  $\text{Cl}_2\text{Hg} \cdots \text{O} = \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$  erwähnt; S. Ruhemann u. Skinner, Soc. 53, 550 [1888]; Fr. Feigl, M. 45, 115 [1924].

<sup>2)</sup> Beilst. III, Bd. 1, 1294, 1295; IV, Bd. III, 55; Werther, J. pr. [1] 35, 57 [1845].

<sup>3)</sup> Pharm. Ztg. 62, 603 [1917].

<sup>4)</sup> C. Bosch, Z. El. 24, 368 [1918]; C. 1919, II, 411; die in der Literatur beschriebene Verb. 1:6 existiert nach einer Privatmitteilung von A. Mittasch (Bad. Anilin- und Sodafabrik) nicht.

<sup>5)</sup> B. Menshutkin, C. 1906, II, 1841.

<sup>6)</sup> W. Sell, J. 1882, 381; 1889, 1947; A. Werner u. D. Kalkmann, A. 322, 313 [1902]; P. Pfeiffer, B. 36, 1926 [1903].

<sup>7)</sup> G. A. Barbieri, C. 1913, II, 1034.

<sup>8)</sup> G. A. Barbieri, C. 1915, II, 23.

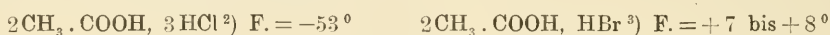
## d) Verbindungen der Karbonsäuren und ihrer Salze.

## 1. Verbindungen der Karbonsäuren mit anorganischen Säuren.

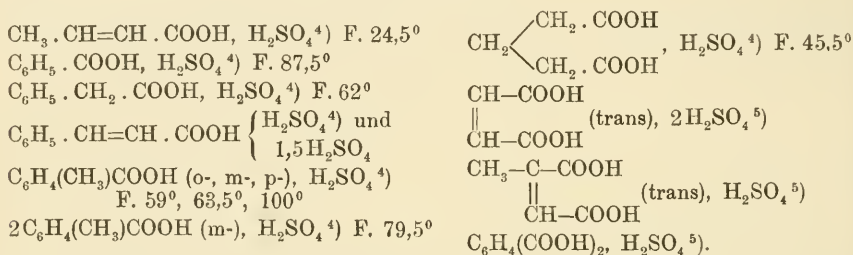
Wir können diese Verbindungen, denen im einfachsten Fall die Formel

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \cdots \text{HX} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

zukommt, als Oxoniumsalze <sup>1)</sup> der Karbonsäuren betrachten. Ihre Zahl ist noch nicht allzugroß. Außer einigen Hydrochloriden und Hydrobromiden:

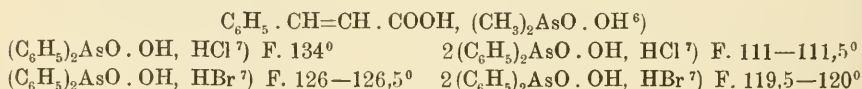


kennen wir noch eine Reihe von Sulfaten:



Diese Verbindungen sind sämtlich farblos und zum Teil recht stabil.

Die Verbindungen:



schließen sich diesen Doppelsäuren an.

2. Verbindungen der Karbonsäuren mit anorganischen Salzen <sup>8)</sup>.

Auch diese Additionsprodukte sind wenig zahlreich. In der Literatur ist eine Alkalisalzverbindung  $3\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}, \text{NaJ}^{9)}$  beschrieben, der sich die Kalziumsalzverbindungen:

<sup>1)</sup> Unter der Voraussetzung, daß sie wirklich Salzcharakter haben!

<sup>2)</sup> D. Mc Intosh, C. 1906, II, 101.

<sup>3)</sup> A. Tschitschibabin, C. 1907, I, 798.

<sup>4)</sup> J. Kendall u. Cl. Carpenter, C. 1915, I, 983.

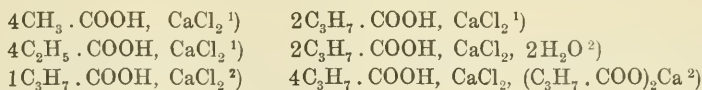
<sup>5)</sup> S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Rec. 18, 212, 213 [1899]; 21, 352 [1902]; C. 1899, II, 21; 1903, I, 150.

<sup>6)</sup> A. Astruc u. H. Murco, C. 1901, I, 227.

<sup>7)</sup> V. Grignard u. G. Rivat, C. r. 169, 126 [1919]; C. 1919, III, 817.

<sup>8)</sup> Siehe hierzu auch die Löslichkeit einer ungesättigten Abbausäure des Chinizarins in einer wäßrigen Lösung von Chlorkalzium; R. Scholl, P. Dahll u. Fr. Hansgirg, B. 56, 2551 [1923].

<sup>9)</sup> W. Turner u. C. Bissett, C. 1914, II, 1139.

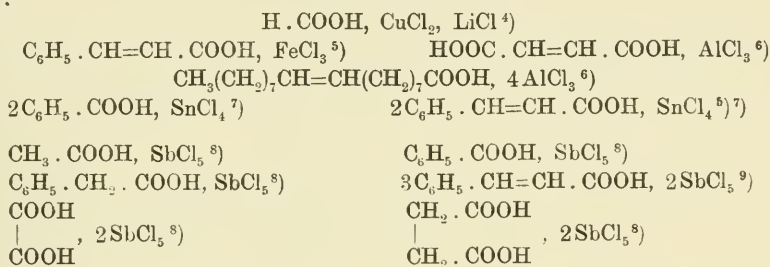


und die Magnesiumsalzverbindungen<sup>3)</sup>

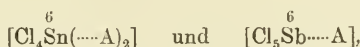


anreihen. Letztere entsprechen ausnahmslos dem koordinativ gesättigten Einlagerungstypus  $[\text{Mg}(\dots\text{A})_6]\text{X}_2$ , dem auch eine große Rolle bei den Verbindungen der Amide und Ester zukommt.

Von den übrigen bisher dargestellten Säureverbindungen anorganischer Salze:



sind nur die des Zinns und Antimons bemerkenswert; sie stellen reine Anlagerungsverbindungen mit koordinativ gesättigten sechswertigen Zentralatomen dar:



entsprechen also ganz den Esteraten der beiden Chloride (siehe S. 109 u. 111).

### 3. Verbindungen karbonsaurer Salze mit anorganischen Säuren.

Die einzigen bisher bekannten Verbindungen dieser Art sind von Weinland und Stille<sup>10)</sup> dargestellt worden. Es gelang ihnen, an einige saure Salze der Oxalsäure und Weinsäure Fluorwasserstoff dadurch zu

<sup>1)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, II, 1716.

<sup>2)</sup> A. Lieben, Wien. Akad. 82, 2. Abt., 1255 [1880]; C. 1881, 68.

<sup>3)</sup> B. Menschutkin, C. 1906, II, 1482.

<sup>4)</sup> L. Cambi, C. 1907, I, 1531.

<sup>5)</sup> A. Rosenheim u. W. Levy, B. 37, 3662 [1904].

<sup>6)</sup> W. G. Gangloff u. W. E. Henderson, Am. Soc. 39, 1420 [1917]; C. 1918, I, 10.

<sup>7)</sup> P. Pfeiffer, A. 376, 307 [1910].

<sup>8)</sup> A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, B. 35, 1115 [1902].

<sup>9)</sup> A. Rosenheim u. W. Levy, B. 37, 3662 [1904].

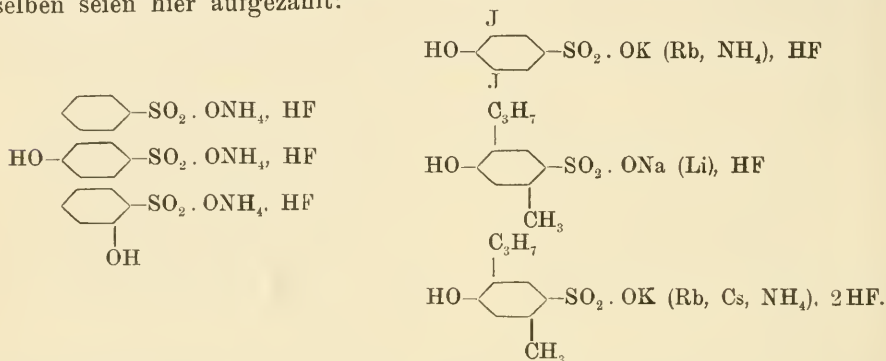
<sup>10)</sup> R. Weinland u. W. Stille, A. 328, 149 [1903].

addieren, daß sie die neutralen Salze unter Zugabe des betreffenden Alkalifluorids in 40 %iger Flußsäure lösen. Die Hydrofluoride:



sind gut kristallisiert, doch enthalten sie den Fluorwasserstoff nur locker gebunden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie ihn zum Teil unter Verwitterungserscheinungen; an feuchter Luft wird der Fluorwasserstoff durch Wasser ersetzt.

Ganz ähnliche Fluorwasserstoffverbindungen leiten sich von den Alkali- und Ammoniumsalzen aromatischer Sulfonsäuren ab<sup>1)</sup>; einige derselben seien hier aufgezählt:

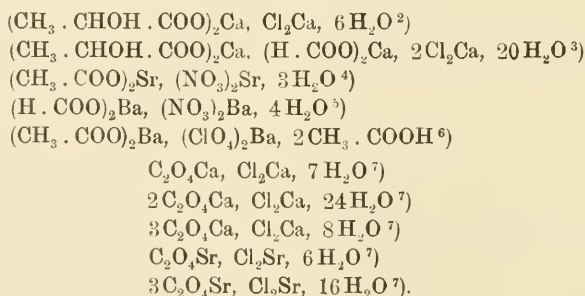


#### 4. Verbindungen karbonsaurer Salze mit anorganischen Salzen.

Diese Verbindungsgruppe ist in letzter Zeit besonders von Weinland und seinen Mitarbeitern untersucht worden, nachdem schon vorher einige Glieder der Reihe bekannt waren.

Ohne hier auf Vollständigkeit Wert zu legen, mögen zunächst einige interessante Beispiele zusammengestellt werden:

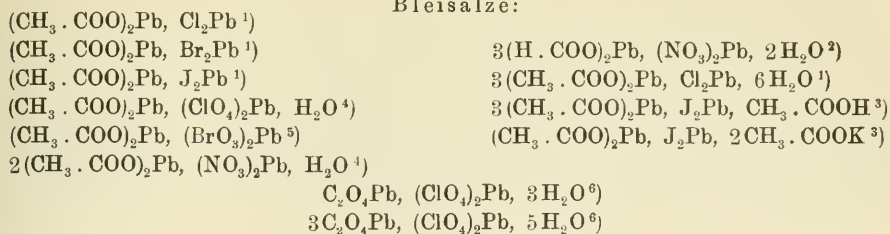
##### Erdalkalisalze:



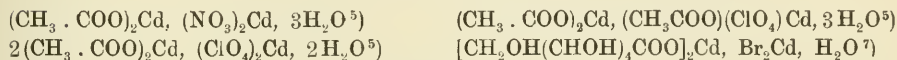
<sup>1)</sup> R. Weinland u. W. Stille, A. **328**, 140 [1903]. <sup>2)</sup> H. Engelhardt u. R. Madrell, A. **63**, 88 [1847]. <sup>3)</sup> C. Böttinger, A. **188**, 329 [1877]. <sup>4)</sup> C. v. Hauer, J. **1858**, 281. <sup>5)</sup> P. Ingenhous, B. **12**, 1680 [1879]. <sup>6)</sup> R. Weinland u. A. Henrichsen, B. **56**, 528 [1923]; R. Weinland u. E. Baier, B. **57**, 1508 [1924]. <sup>7)</sup> Beilstein IV, Bd. II, 515.



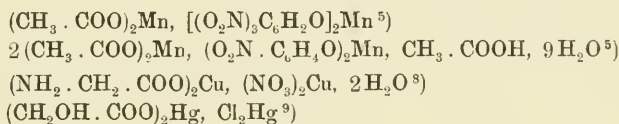
## Bleisalze:



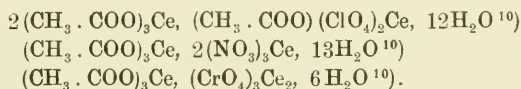
## Kadmiumsalsalze:



## Mangan-, Kupfer- und Quecksilbersalze:



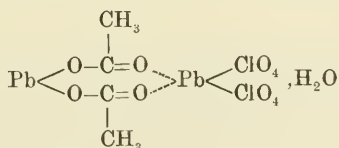
## Cersalze:



In dieser Tabelle sind mehrere Salze enthalten, deren systematische Stellung unsicher ist. So könnte ein Salz  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Me}, \text{Cl}_2\text{Me}$  auch eine halb so große Molekulargröße besitzen, und entsprechend der Formel  $\text{Cl}-\text{Me}-\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zu den gemischten Salzen gehören.

Ihrer Konstitution nach müssen wir die echten anorganisch-organischen Doppelsalze ganz den rein anorganischen und den rein organischen an die Seite stellen, wobei wir mit Weinland annehmen wollen, daß die organischen Säurereste die Bindung der Komponenten übernehmen.

Danach würde z. B. das Salz  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Pb}, (\text{ClO}_4)_2\text{Pb}, \text{H}_2\text{O}$  — um ein willkürliches Beispiel zu wählen — die Formel



<sup>1)</sup> L. Carius, A. **125**, 87 [1863]. <sup>2)</sup> E. Lucius, A. **103**, 113 [1857].

<sup>3)</sup> J. White, C. **1904**, I, 431. <sup>4)</sup> R. Weinland u. R. Stroh, B. **55**, 2219 [1922].

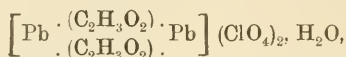
<sup>5)</sup> R. Weinland u. H. Schlaich, Z. a. Ch., **150**, 35 [1925]. <sup>6)</sup> R. Weinland

u. Fr. Paul, Z. a. Ch. **129**, 243 [1923]. <sup>7)</sup> E. Fischer u. J. Fay, B. **28**, 1977

[1895]. <sup>8)</sup> Boussingault, A. **39**, 310 [1841]. <sup>9)</sup> Beilst. IV, Bd. **III**, 232.

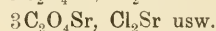
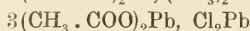
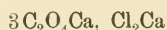
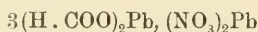
<sup>10)</sup> Siehe Fußnote <sup>6)</sup> auf voriger Seite.

erhalten, welche wir auch folgendermaßen schreiben können:

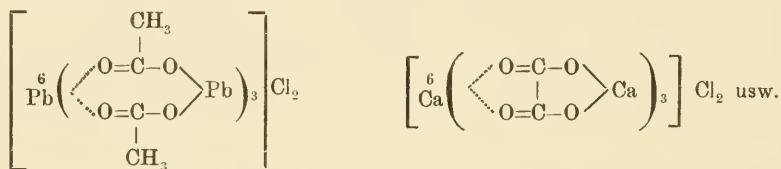


um so den von Weinland durch doppelte Umsatzreaktionen und auf elektrochemischem Wege nachgewiesenen Komplexsalzcharakter der Verbindung besser zum Ausdruck zu bringen.

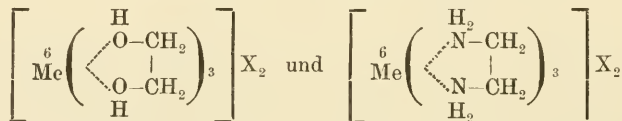
#### Die Doppelsalze



werden im Anschluß an diese Formulierung am einfachsten als koordinativ gesättigte Einlagerungsverbindungen

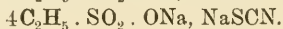
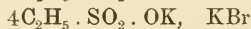
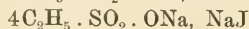
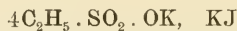
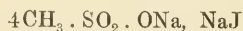


aufgefaßt, also den Triglykol- und Triäthylendiaminsalzen



zugeordnet. Doch liegt ein Beweis für diese Ansicht noch nicht vor, wie überhaupt die anorganisch-organischen Doppelsalze noch eingehend untersucht werden müssen.

Im Anschluß an diese Salze mögen noch einige interessante Doppelverbindungen erwähnt werden, die als organische Komponente ein alkylsulfonsaures Salz enthalten:



Strecker und Collmann<sup>1)</sup> erhielten sie durch direkte Vereinigung der Komponenten in wäßriger Lösung. Nach Rosenheim und Sarow<sup>2)</sup> entstehen sie ferner bei der Einwirkung von Alkalisalzen auf Alkylsulfonsäureester, äthylschwefligsaures Natrium und Diäthylsulfid. Bei den beiden letzteren Reaktionen findet eine Umlagerung des Sulfittypus in den stabileren Sulfonsäuretypus statt.

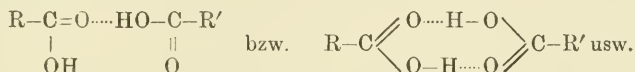
<sup>1)</sup> A. Strecker u. A. Collmann, A. **148**, 106 [1868].

<sup>2)</sup> A. Rosenheim u. W. Sarow, B. **38**, 1302 [1905].

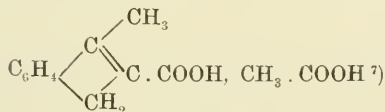
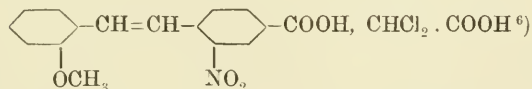
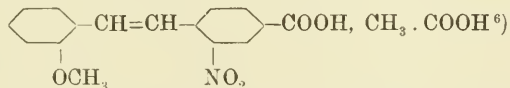
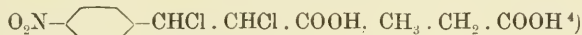
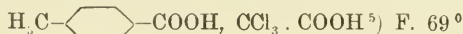
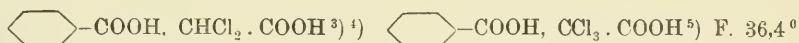
5. Verbindungen der Karbonsäuren untereinander <sup>1)</sup>.

(Assoziierte Säureformen; Razemate; Choleinsäuren.)

Den unter 1 beschriebenen Vereinigungen der Karbonsäuren mit anorganischen Säuren entsprechen die Verbindungen der Karbonsäuren untereinander; sie werden am einfachsten folgendermaßen formuliert:



Die bisher isolierten Verbindungen dieser Art, von denen hier eine kleine Auswahl gegeben sei <sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, B. 47, 1580 [1914]. Streng genommen gehören diese Verbindungen zu den rein organischen Molekülverbindungen; sie werden aber wegen ihrer Verwandtschaft zu den übrigen Säureverbindungen am besten an vorliegender Stelle abgehandelt.

<sup>2)</sup> Besonders interessant ist auch die Vereinigung von d-Weinsäure und l-Aepfelsäure (mol. Verh. 1:1); Ordonneau, Bl. (3) 23, 10 [1900].

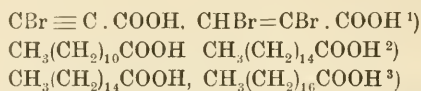
<sup>3)</sup> S. Hoogewerff u. W. van Dorp, C. 1903, I, 150.

<sup>4)</sup> P. Pfeiffer, B. 47, 1580 [1914].

<sup>5)</sup> J. Kendall, C. 1914, II, 989.

<sup>6)</sup> P. Pfeiffer, B. 49, 2426 [1916].

<sup>7)</sup> W. Roser, A. 247, 158 [1888].



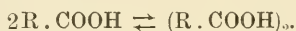
entsprechen fast ausnahmslos der einfachsten Formel  $\text{R} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{R}' \cdot \text{COOH}$ .

Kendall<sup>4)</sup> ist der Ansicht, daß sich im besonderen starke und schwache Säuren zu Molekülverbindungen miteinander vereinigen. Das Versuchsmaterial ist aber meines Erachtens zu klein, um bindende Schlüsse ziehen zu können.

#### Assoziierte Säureformen.

Ausgehend von der Tatsache, daß sich Säuren miteinander zu Molekülverbindungen vereinigen, können wir uns eine recht einfache Vorstellung von der Natur der assoziierten Säureformen bilden.

Es ist ja bekannt, daß die Karbonsäuren im gasförmigen, geschmolzenen und gelösten Zustand Gleichgewichte zwischen monomolekularer und dimolekularer Form darstellen:



Je nach der chemischen Natur der Säure und den vorliegenden äußeren Bedingungen liegt das Gleichgewicht bald mehr zugunsten der monomolekularen, bald mehr zugunsten der dimolekularen Form.

Die Assoziation der Säuren in flüssigem Zustand geht z. B. aus den anomal kleinen Werten der Temperaturkoeffizienten ihrer Oberflächenspannungen hervor. Ueber die polymere Natur der Säuren in indifferenten Lösungsmitteln orientieren uns Molekulargewichtsbestimmungen, Verteilungsversuche, wie auch Versuche über die Geschwindigkeit, mit der die gelösten Säuren durch Amylen verestert werden, usw.<sup>5)</sup> Daß die Säuren auch in kristallisiertem Zustand assoziiert sind, geht sehr schön aus einer Arbeit von Becker und Jancke<sup>6)</sup> hervor, nach der im Kristallgitter der Stearinsäure die Gitterpunkte durch assoziierte, wahrscheinlich trimere Säuremoleküle besetzt sind (Analyse der Kristalle mit Röntgenstrahlen).

Den Anschluß der dimolekularen Säureformen an die Vereinigungen der Säuren untereinander erreichen wir dadurch, daß wir sie als Molekülverbindungen  $\text{R} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{R}' \cdot \text{COOH}$  betrachten, in denen die beiden Radikale  $\text{R}$  und  $\text{R}'$  identisch sind. Damit ist für die assoziierten (dimeren) Säuren die Konstitutionsformel:

<sup>1)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 478.

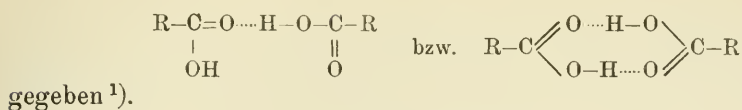
<sup>2)</sup> P. Waentig u. G. Pescheck, Ph. Ch. **93**, 529 [1919].

<sup>3)</sup> Carlinfanti u. Levi-Malvano, G. **39**, II, 368 [1909]; de Vissier, Rec. **17**, 182 [1898].

<sup>4)</sup> J. Kendall, C. **1914**, II, 989.

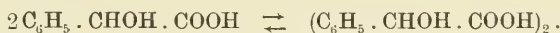
<sup>5)</sup> Siehe hierzu die Angaben in Nernst, „Theoretische Chemie“, Aufl. VI, 281, 466, 492 usw.; Nernst, Ph. Ch. **8**, 110 [1891]; Hendrixson, Z. a. Ch. **13**, 73 [1897].

<sup>6)</sup> K. Becker u. W. Jancke, Ph. Ch. **99**, 267 [1922].

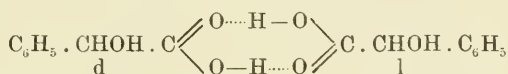
Razemate <sup>2)</sup>.

Diese Ueberlegungen führen uns zu einer recht einfachen Erklärung zahlreicher Razemate, wie z. B. der dl-Mandelsäure und verwandter Verbindungen.

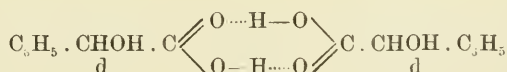
Die beiden aktiven Mandelsäuren, die d-Mandelsäure und die l-Mandelsäure, sind, analog etwa der Phenylelessigsäure, in indifferenten Lösungsmitteln weitgehend assoziiert. Nach der Größe der Molekulargewichtswerte zu schließen, haben wir es auch bei ihnen, wie bei den gewöhnlichen Karbonsäuren, mit Gleichgewichten zwischen monomerer und dimerer Form zu tun:



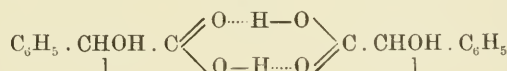
Diese Tatsache macht die Existenz der razemischen dl-Mandelsäure ohne weiteres verständlich, ohne daß es nötig wäre, eine spezifische Wirkung des Antipodencharakters der Komponenten heranzuziehen. Die dl-Mandelsäure stellt sich als „heterogene“ Molekülverbindung:



ganz den „homogenen“ Molekülverbindungen dd-Mandelsäure und ll-Mandelsäure:



und



an die Seite.

Die Hauptaufgabe der weiteren Untersuchung der echten Razemate besteht jetzt darin, ihre einzelnen Vertreter bestimmten Gruppen von Molekülverbindungen zuzuordnen; ob sich diese Aufgabe restlos lösen läßt, kann nur die Erfahrung zeigen.

## Choleinsäuren.

Zu den Vereinigungsprodukten der Säuren untereinander gehört nach einer Untersuchung von Wieland und Sorge <sup>3)</sup> auch die Choleinsäure

<sup>1)</sup> Entsprechende Formulierungen ergeben sich für die höher assoziierten Säuren; siehe zu den obigen Formulierungen auch A. Hantzsch, Z. El. **30**, 209 [1924], der die dimeren Säuren, in konsequenter Anwendung seiner Theorie der Säuren, als assoziierte Pseudokarbonsäuren betrachtet.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, B. **47**, 1586 [1914].

<sup>3)</sup> H. Wieland u. H. Sorge, H. **97**, 1 [1916].



der Rindergalle; sie ist eine Molekülverbindung aus acht Molekülen Desoxycholsäure  $C_{24}H_{40}O_4$  und einem Molekül einer höheren Fettsäure (Palmitinsäure oder Stearinsäure). Für die Frage nach der Konstitution dieser interessanten Verbindung ist der Befund von Wieland und Sorge von Wichtigkeit, daß sich die Desoxycholsäure zwar auch mit niedrigeren Fettsäuren zu Molekülverbindungen vereinigt, daß aber in diesen Komplexen eine geringere Zahl von Desoxycholsäuremolekülen enthalten ist als in den natürlichen Desoxycholsäuren.

Ueber die hier in Betracht kommenden Molekularverhältnisse orientiert uns sehr schön eine Arbeit von Rheinboldt und Pieper<sup>1)</sup>, in der die Verbindungen der Choleinsäurereihe vom koordinations-theoretischen Gesichtspunkt aus untersucht worden sind:

Zusammensetzung der Choleinsäuren.

Fettsäuren		Molekularverhältnisse (Fettsäure : Desoxycholsäure)
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	1 : 1
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	1 : 3
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	1 : 4
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure	1 : 4
$C_6H_{12}O_2$	Kaprinsäure	1 : 4
$C_7H_{14}O_2$	Heptylsäure	1 : 4
$C_8H_{16}O_2$	Kaprylsäure	1 : 4
$C_9H_{18}O_2$	Pelargonsäure	1 : 6
$C_{10}H_{20}O_2$	Kaprinsäure	1 : 6
$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure	1 : 6
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure	1 : 6
$C_{15}H_{30}O_2$	Pentadezylsäure	1 : 8
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure	1 : 8
$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure	1 : 8
$C_{26}H_{52}O_2$	Cerotinsäure	1 : 8
$C_{29}H_{58}O_2$	Montansäure	1 : 8

Aus dieser Uebersicht ersieht man, daß für die Choleinsäuren gerade die von der Koordinationslehre her geläufigen Verhältniszahlen 1 : 1, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 6 und 1 : 8 in Betracht kommen. Das Verhältniß 1 : 8 wird auch dann nicht überschritten, wenn man von der Stearinsäure mit 18 Kohlenstoffatomen bis zur Montansäure mit 29 Kohlenstoffatomen vorwärts schreitet.

Rheinboldt und Pieper ziehen aus ihrer Untersuchung, im Anschluß an eine vom Verfasser in der ersten Auflage des Buches ausgesprochene Ansicht, mit Recht den Schluß, daß in den Choleinsäuren

<sup>1)</sup> H. Pieper, Dissertation, Bonn 1914.

nach koordinations-theoretischen Gesetzen aufgebaute Verbindungen vorliegen, in denen die Fettsäuremoleküle als Zentren wirken, um die sich in gesetzmäßiger räumlicher Anordnung die Desoxycholsäuremoleküle lagern, wobei die kubische Koordinationszahl 8 die Grenzzahl bildet.

Unbeantwortet muß noch die Frage bleiben, wie eigentlich die Affinitätsverteilung in den Choleinsäuren beschaffen ist (bemerkenswerterweise gibt die Ameisensäure keine entsprechende Verbindung), auch können wir noch nicht sagen, welche konstitutionelle Eigentümlichkeit der Desoxycholsäure, deren Konstitution ja noch nicht restlos aufgeklärt ist, für die große Additionsfähigkeit der Säure verantwortlich zu machen ist. Bemerkenswerterweise geben weder die Anthropodesoxycholsäure, ein Isomeres der Desoxycholsäure, noch die Cholsäure, ein Oxyderivat der Desoxycholsäure, entsprechende Verbindungen, während sich die Apocholsäure, ein Wasserabspaltungsprodukt der Cholsäure, ganz der Desoxycholsäure an die Seite stellt.

Im Verlaufe ihrer Untersuchung machten Wieland und Sorge die Beobachtung, daß auch Vereinigungen von desoxycholsauren Salzen mit fettsauren Salzen existieren, wie schon daraus hervorgeht, daß sich die Natronseifen spielend leicht in einer Lösung von desoxycholsaurem Natrium lösen. Da sich außerdem Verbindungen der Desoxycholsäure mit Kohlenwasserstoffen, wie Xylol und Naphtalin, darstellen lassen:



ferner die wäßrige Lösung eines Desoxycholats Stoffe, wie Anilin, Diphenylamin, Nitrobenzol, Azobenzol, Benzoesäureester, Phenolblau, Kolophonium, Chinin, Strychnin, Kampfer usw. auflöst, so ist damit das große Additionsvermögen der Desoxycholsäure zur Genüge gekennzeichnet; der Ausspruch der Autoren, daß ihre Versuche ganz neues Licht auf die physiologische Bedeutung der Galle werfen, ist sicher gerechtfertigt.

Die Kampfer-Choleinsäure von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $2\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$  (F. 180°) wird unter dem Namen Kadechol<sup>1)</sup> als Heilmittel in den Handel gebracht<sup>2)</sup>.

#### 6. Saure Salze der Karbonsäuren<sup>3)</sup>.

(Vereinigungen karbonsaurer Salze mit Karbonsäuren.)

Ueber die sauren Salze der Karbonsäuren sind wir praktisch wie theoretisch gut orientiert; vor allem wissen wir heute, daß die Monokarbonsäuren, obgleich sie nur eine einzige Karboxylgruppe enthalten,

<sup>1)</sup> C. F. Böhringer & Sohn, Nieder-Ingelheim, vgl. B. pharm. **31**, 88 [1921]; C. **1920**, III, 425.

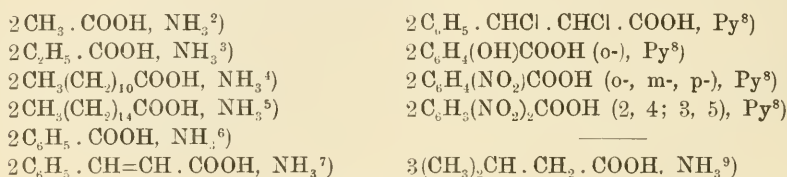
<sup>2)</sup> Kamphochol ist die entsprechende Vereinigung von Kampfer und Apocholsäure  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ ; Z. Ang. **35**, 636 [1922].

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, B. **47**, 1580 [1914].

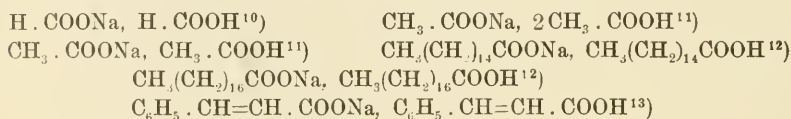
mit derselben Leichtigkeit saure Salze geben, wie die mehrbasischen Säuren. Da sich die sauren Salze der Polykarbonsäuren im allgemeinen ohne jede Schwierigkeit auf Grund der üblichen Valenzlehre deuten lassen, so sollen sie hier nicht näher besprochen werden <sup>1)</sup>. Hingegen bedürfen die sauren Salze der Monokarbonsäuren, die typische organische Molekülverbindungen sind, einer näheren theoretischen Erörterung.

Es sei hier zunächst eine tabellarische Zusammenstellung einiger der wichtigsten sauren Salze der Monokarbonsäuren gegeben; sie sind nach dem basischen Bestandteil geordnet:

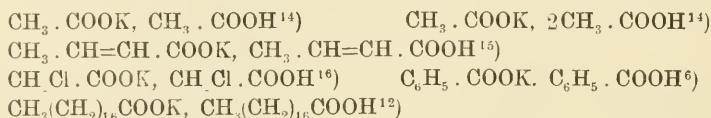
Saure Salze mit Ammoniak und Aminen:



Saure Natriumsalze:



Saure Kaliumsalze:



<sup>1)</sup> Von neueren Arbeiten über saure Salze von Dikarbonsäuren siehe vor allem die Mitteilung von O. Rambech (C. 1925, I, 1864), der saure Anilinsalze der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure beschreibt, die auf ein Molekül Anilin zwei Moleküle Dikarbonsäure enthalten; die Konstitution dieser Salze ergibt sich durch sinngemäße Anwendung des über die sauren Salze der Monokarbonsäuren Gesagten.

<sup>2)</sup> K. Kraut, J. 1863, 321.

<sup>3)</sup> F. Sestini, Z. 7, 34 [1871]; C. 1871, 178.

<sup>4)</sup> A. C. Oudemans, J. 1863, 331.

<sup>5)</sup> E. Frémy, A. 36, 46 [1840].

<sup>6)</sup> R. C. Farmer, C. 1904, I, 509.

<sup>7)</sup> J. T. Carrick, J. pr. [2] 45, 514 [1892].

<sup>8)</sup> P. Pfeiffer, B. 47, 1581 [1914].

<sup>9)</sup> R. Reik, M. 23, 1053 [1902].

<sup>10)</sup> E. Groschuff, B. 36, 1783 [1903].

<sup>11)</sup> R. Abe, C. 1911, II, 440; Beilst. IV, Bd. II, 107; H. Lescoeur, A. ch. [6] 28, 248 [1893].

<sup>12)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 372.

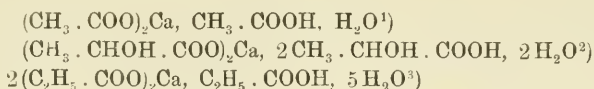
<sup>13)</sup> W. H. Perkin, J. 1877, 789.

<sup>14)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 108.

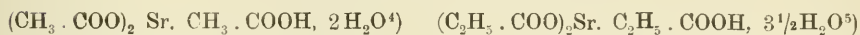
<sup>15)</sup> A. Pinner, B. 17, 2008 [1884].

<sup>16)</sup> R. Hoffmann, A. 102, 9 [1857].

## Saure Kalziumsalze:

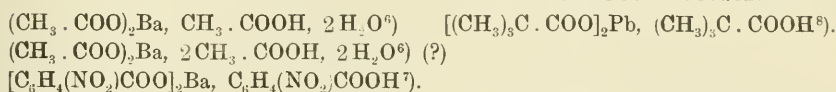


## Saure Strontiumsalze:



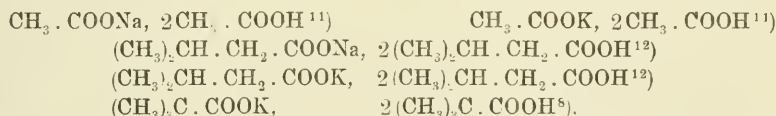
## Saure Bariumsalze:

## Saures Bleisalz:



Die sauren Salze mit Ammoniak und Aminen enthalten fast ausnahmslos auf ein Molekül  $\text{NH}_3$  bzw. Amin zwei Moleküle Säure, entsprechend den Formeln:  $2\text{R} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $2\text{R} \cdot \text{COOH}$ , Amin. Nach dem abweichenden Typus  $3\text{R} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$  ist nur das saure isovaleriansaure Ammonium  $3(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$  und vielleicht auch das saure ameisensaure Pyridin  $3\text{H} \cdot \text{COOH}$ , Py zusammengesetzt<sup>9)</sup>, wobei noch erwähnt sei, daß in m-Xylollösung die organischen Basen mit einem Ueberschuß von Karbonsäure ganz allgemein saure Salze des Typus 3 : 1 geben (physikochemische Messungen<sup>10)</sup>.

Bei den sauren Natrium- und Kaliumsalzen überwiegt ebenfalls der „normale“ Typus  $\text{R} \cdot \text{COOMe}$ ,  $\text{R} \cdot \text{COOH}$ . Von Salzen der komplizierteren Formel  $\text{R} \cdot \text{COOMe}$ ,  $2\text{R} \cdot \text{COOH}$  sind vor allem folgende bekannt:



Ihnen schließt sich noch ein Salz der Abietinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{27} \cdot \text{COOK}$ ,  $3\text{C}_{18}\text{H}_{27} \cdot \text{COOH}^{13)}$  vom Typus 1 : 3 an, dessen Nachprüfung sehr erwünscht wäre.

Die wenigen bisher bekannten sauren Lithium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze haben die einfache Formel  $\text{R} \cdot \text{COOMe}$ ,  $\text{R} \cdot \text{COOH}^{14)}$ .

Zusammenfassend können wir sagen, daß die bei weitem überwiegende

<sup>1)</sup> A. Villiers, Bl. [2] 30, 175 [1878]; C. 1877, 371, 786, 1878, 130.

<sup>2)</sup> H. Engelhardt u. R. Maddrell, A. 63, 118 [1847].

<sup>3)</sup> W. G. Mixter, Am. 8, 343 [1886]; J. 1886, 1315.

<sup>4)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 112.

<sup>5)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 238.

<sup>6)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 112.

<sup>7)</sup> H. Salkowski, B. 9, 25 [1876].

<sup>8)</sup> Butlerow, A. 173, 359 [1874].

<sup>9)</sup> Ein Salz  $5\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ,  $2\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  siehe Beilst. III, Bd. I, 401.

<sup>10)</sup> G. Bredig u. R. A. Joyner, Z. El. 24, 294 [1918].

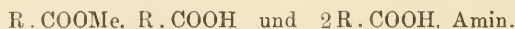
<sup>11)</sup> Siehe die Tabelle S. 126.

<sup>12)</sup> H. Lescoeur, Bl. [2] 27, 104 [1877]; J. 1877, 711.

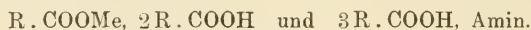
<sup>13)</sup> Beilst. III, Bd. II, 1436.

<sup>14)</sup> Siehe z. B. F. M. Jaeger, C. 1911, II, 1852; Beilst. III, Bd. \*I, 142.

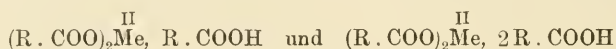
Zahl der bisher isolierten sauren Salze der Monokarbonsäuren mit einwertigem Metallatom bzw. einwertigem Ammoniumradikal auf zwei Moleküle Säure ein Metallatom bzw. ein Molekül Amin enthält, entsprechend den Formeln:



Außerdem treten noch saure Salze auf, an denen drei Säuremoleküle beteiligt sind:

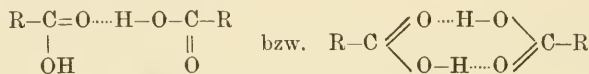


Saure Salze mit zweiwertigem Metallatom sind bisher nur in geringer Zahl dargestellt worden. Nach den für sie im allgemeinen gültigen Formeln:

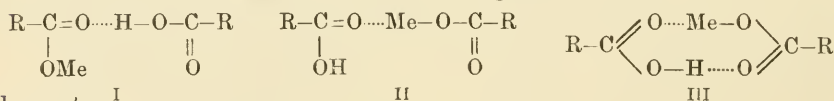


schließen sie sich ganz den sauren Salzen einwertiger Metalle an.

Diese über die sauren Salze der Monokarbonsäuren mitgeteilten Tatsachen führen ohne weiteres zu der Ansicht, daß die Mehrzahl von ihnen auf die bimeren Säureformen:



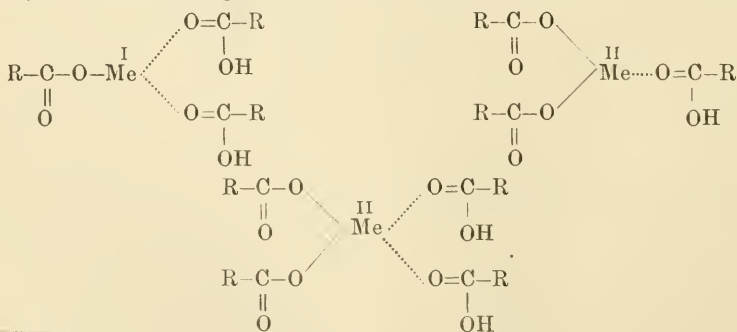
zu beziehen ist, so daß ihnen eine der folgenden Formeln:



zukommt.

Die Formeln II und III würden es begreiflich machen, daß saure Silber-salze bei Monokarbonsäuren nicht existieren, denn Nebenvaleanzabsättigungen zwischen Silber- und Sauerstoffatomen sind außerordentlich selten, womit ja auch zusammenhängt, daß Silbersalze meist wasserfrei kristallisieren.

Für die „übersauren“ Salze  $R \cdot COOMe$ ,  $2R \cdot COOH$  und für die sauren Salze mit zweiwertigen Metallatomen  $(R \cdot COO)_2Me$ ,  $R \cdot COOH$  und  $(R \cdot COO)_2Me$ ,  $2R \cdot COOH$  erhalten wir in sinngemäßer Uebertragung der obigen Formulierungen die zentral gebauten Konstitutionsformeln<sup>1)</sup>



<sup>1)</sup> Auch hier sind natürlich „zyklische“ Formulierungen denkbar!



Denken wir uns jetzt in all diesen sauren Salzen die sauren Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt, so kommen wir zu den rein organischen Doppelsalzen mit untereinander gleichen Säureresten; ihrer Besprechung ist im wesentlichen das folgende Kapitel gewidmet.

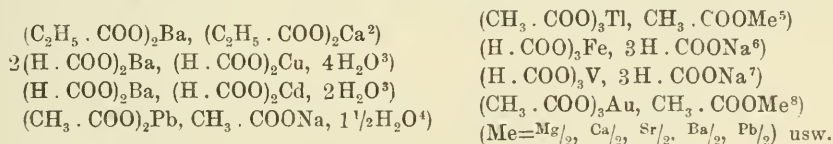
## 7. Doppelsalze organischer Säuren.

Die Doppelsalze organischer Säuren schließen sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften den rein anorganischen und den anorganisch-organischen Doppelsalzen an (Zusammenstellung Seite 118). Ihre Beständigkeit wechselt von Fall zu Fall; systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Stabilität von der Natur der organischen Säuren und der Metallatome liegen noch nicht vor. Wir kennen Doppelsalze organischer Säuren, die in wäßriger Lösung wieder mehr oder weniger vollständig in ihre Komponenten zerfallen, aber auch solche, z. B. die Doppeloxyalate des Chroms, die derartig stabil sind, daß sie in wäßriger Lösung im wesentlichen in Metallionen und negative Komplexionen dissoziieren, also typischen Komplexsalzcharakter haben.

Um das vorliegende experimentelle Material möglichst gut überschauen zu können, wollen wir zunächst die Doppelsalze mit gleichen Säureresten, aber verschiedenen Metallatomen besprechen; dann werden die Doppelsalze mit verschiedenartigen Säureresten aber gleichen Metallatomen zusammengefaßt. Wesentliche konstitutionelle Unterschiede bestehen zwischen den Doppelsalzen der beiden Reihen natürlich nicht; im Sinne unserer früheren Darlegungen werden wir ganz allgemein annehmen, daß das Metallatom der einen Salzkomponente nebenvaleanzartig an den Karbonylsauerstoff der zweiten Komponente gebunden ist.

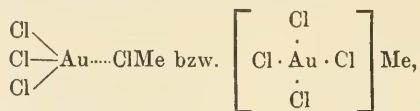
### Doppelsalze mit gleichen Säureresten<sup>1)</sup>.

Wir beginnen mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Doppelsalze einbasischer Säuren:

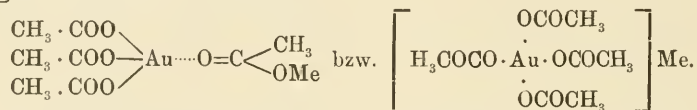


<sup>1)</sup> Ueber Doppelformiate der Thoriumreihe siehe R. Weinland u. A. Stark, B. 59, 471 [1926]. <sup>2)</sup> A. Fitz, B. 13, 1312 [1880]; 14, 1084 [1881]. <sup>3)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 16. <sup>4)</sup> C. Rammelsberg, J. 1855, 503. <sup>5)</sup> R. J. Meyer u. E. Goldschmidt, B. 36, 242 [1903]. <sup>6)</sup> R. Weinland, B. 46, 3144 [1913]. <sup>7)</sup> G. A. Barbieri, C. 1916, II, 642. <sup>8)</sup> F. Weigand, Z. Ang. 19, 139 [1906]; C. 1906, I, 996.

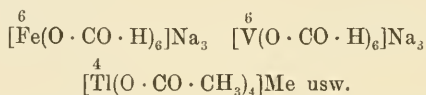
Von diesen Salzen sind die goldhaltigen Doppelazetate  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3\text{Au}$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOMe}$ , die das komplexe Ion  $[\text{Au}(\text{OCOCH}_3)_4]$  enthalten, offenbar die vollständigen Analoga der Chloraurate:



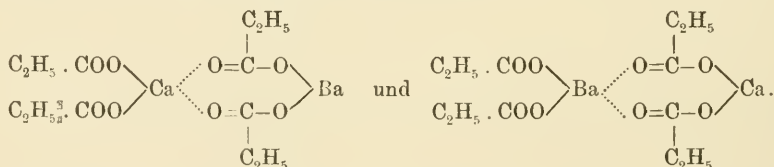
also folgendermaßen zu schreiben:



Ihnen entsprechen weitgehend die blei-, thallium-, eisen- und vanadin-haltigen Doppelsalze, z. B.:

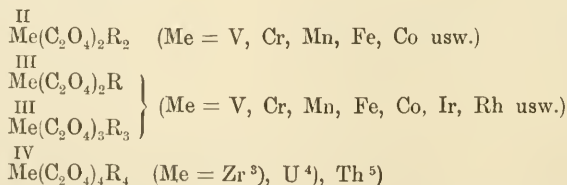


Nicht so einfach liegt die Frage nach der Konstitution des Kalziumbarium-propionats  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO})_2\text{Ba}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$ . Stellen wir uns auf den Boden der klassischen Koordinationslehre, so sind folgende zwei Formulierungen als gleichberechtigt anzusehen:



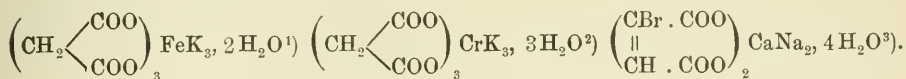
Im Sinne der modernen Kristallstrukturlehre ist aber die Annahme wahrscheinlicher, daß in dem Kristallgefüge dieses Salzes Ca- und Ba-Atome regelmäßig miteinander abwechseln, indem sich so ineinandergeschachtelte Radikale  $[\text{CaX}_n]$  und  $[\text{BaX}_n]$  ausbilden<sup>1)</sup>.

Von den Doppelsalzen zweibasischer Säuren sind am besten die Doppeloxalate (Oxalatosalze) untersucht. Wir kennen schon mehr als dreihundert Verbindungen dieser Art; sie lassen sich nach Werner<sup>2)</sup> auf die allgemeinen Formeln:



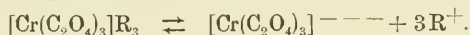
<sup>1)</sup> Die Existenz des Doppelsalzes wäre dann nur auf den kristallisierten Zustand beschränkt. <sup>2)</sup> A. Werner, N. Ansch. Aufl. III, S. 136 ff. <sup>3)</sup> F. P. Venable u. Ch. Baskerville, Am. Soc. 19, 13 [1897]; C. 1897, I, 905. <sup>4)</sup> Beilst. IV, Bd. II, 525. <sup>5)</sup> A. Rosenheim, V. Samter u. J. Davidsohn, Z. a. Ch. 35, 424 [1903].

beziehen. Ihnen schließen sich noch einige Doppelsalze der Malonsäure und der Brommaleinsäure an, z. B.:



Es sollen an dieser Stelle nur die Konstitutionsformeln der Doppeloxalate des Chroms näher erläutert werden; die übrigen Doppeloxalate bieten, mit Ausnahme etwa der Verbindungen des Zirkoniums, Urans und Thoriums, nichts prinzipiell Neues, auch sind sie viel weniger genau untersucht.

Die blauen Chromdoppeloxalate (Oxalatochromiate)  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{R}_3, n\text{H}_2\text{O}$  sind typische Komplexsalze, indem sie in wäßriger Lösung neben den Metallionen  $\text{R}^+$  Komplexionen  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{--}$  geben:



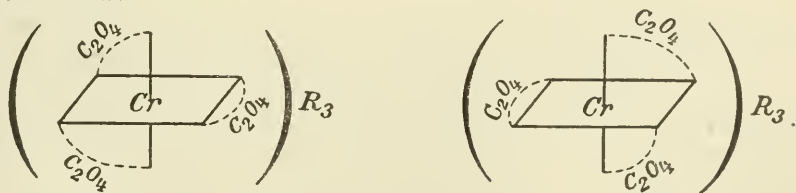
Die Wassermoleküle nehmen am Aufbau des komplexen Radikals nicht teil<sup>4)</sup>; sie können durch schwaches Erwärmen entfernt werden, ohne daß damit eine wesentliche Änderung der Eigenschaften der Salze verbunden wäre.

Berücksichtigen wir nun unsere Erfahrungen über die Additionsreaktionen am Carbonylsauerstoff und die starke Tendenz zur Bildung stabiler Fünfringsysteme, so kommen wir für die blauen Oxalatochromiate ohne weiteres zu der Konstitutionsformel



nach der intramolekulare Nebenvalenzabsättigung zwischen dem Chromatom und den Carbonylsauerstoffatomen der Oxalsäurereste stattfindet, unter Herausbildung eines koordinativ gesättigten Chromatoms [Koordinationszahl des Chroms = 6]<sup>5)</sup>. Diese Konstitutionsformel ist nach allen unseren Kenntnissen über die Konfiguration koordinativ gesättigter komplexer Chromsalze sterisch so zu deuten, daß die mit dem Chromatom verbundenen sechs Sauerstoffatome in Oktaederecken um dieses gelagert sind.

Konstruieren wir jetzt für das blaue Doppeloxalat ein räumliches Modell, so erkennen wir sofort, daß keine Symmetrieebene vorhanden ist, das Salz also in zwei optisch aktiven Formen, einer d- und einer l-Form auftreten muß:



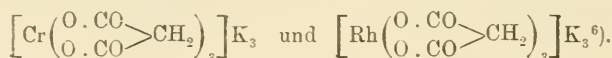
<sup>1)</sup> A. Scholz, M. 29, 439 [1908]. <sup>2)</sup> W. Lapraik, J. pr. [2] 47, 321 [1893].

<sup>3)</sup> A. Kekulé, A. Spl. 1, 375 [1861]. <sup>4)</sup> Siehe z. B. P. Pfeiffer, A. 346, 28 [1906].

<sup>5)</sup> A. Werner, N. Ansch. Aufl. III, 139.

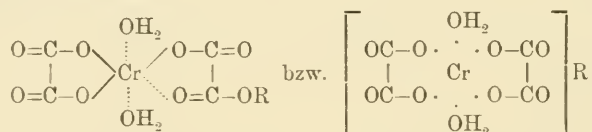
In der Tat ist es Werner<sup>1)</sup> gelungen, die Salze  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$  in eine d- und eine l-Form zu zerlegen und so ihrer Konstitution und Konfiguration nach definitiv sicherzustellen. Die spezifische Drehung beträgt für das wasserfreie Kaliumsalz  $[\alpha]_D = \pm 1300^\circ$ , sie hat also einen extrem hohen Wert.

Von den übrigen Doppeloxyalaten des Typus  $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$  haben sich die Kobaltsalze<sup>2)</sup>  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$ , die Eisensalze  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$ <sup>3)</sup>, die Iridiumsalze  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$ <sup>4)</sup> und die Rhodiumsalze<sup>5)</sup>  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$  ebenfalls aktivieren lassen; ihnen schließen sich noch optisch aktive Doppelmalonate des Chroms und Rhodiums an:

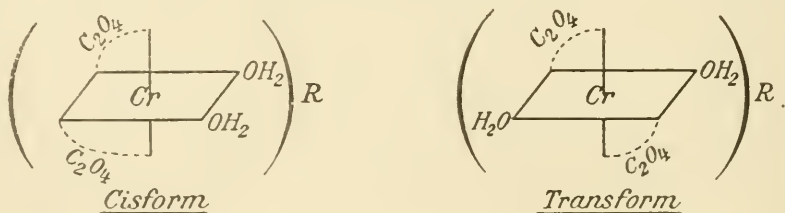


Auch diese Komplexsalze sind oktaedrisch gebaut.

Eine recht interessante Isomerieerscheinung zeigen die roten Chromdoppeloxyalate  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{R}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ <sup>7)</sup>. Bei diesen Doppeloxyalaten gehören zwei Wassermoleküle zu dem komplexen negativen Radikal, so daß ihnen die Konstitutionsformel:



zukommt. Gemäß dieser Formel sollten die roten Salze in einer Cis- und einer Transform auftreten, indem die beiden Wassermoleküle entweder in einer Kante oder in einer Diagonale des Oktaeders stehen können:

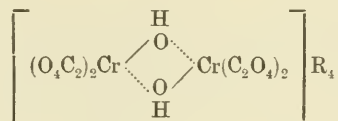


Beide Formen existieren; wir kennen rosarote und mehr violett gefärbte Salze. Die Konfigurationsbestimmung gelang Werner folgendermaßen:

Die rosaroten Salze  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R}$  geben mit Alkali braune Hydroxo-aquosalze  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R}_2$ , während die violetten Salze

<sup>1)</sup> A. Werner, B. 45, 3061 [1912]. <sup>2)</sup> A. Werner, N. Ansch. Aufl. III, 362. <sup>3)</sup> W. Thomas, C. 1921, III, 1229. <sup>4)</sup> M. Delépine, C. 1918, I, 513. <sup>5)</sup> F. M. Jaeger, C. 1918, I, 165; A. Werner, B. 47, 1954 [1914]. <sup>6)</sup> J. J. Woldendorp, C. 1920, I, 199. <sup>7)</sup> A. Werner, A. 406, 261 [1914].

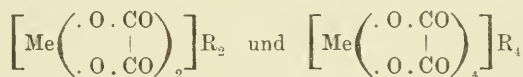
mit Alkali in isomere grüne Hydroxo-aquosalze übergehen. Von diesen isomeren Hydroxoverbindungen lassen sich nur die grün gefärbten leicht in Dioldichromsalze



überführen. Da nun die Diolsalze, bedingt durch das Ringsystem  $\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Cr}$ , zwangsläufig Cisverbindungen sind, so müssen nach den stereochemischen Prinzipien der Chromchemie die grünen Hydroxo-aquosalze ebenfalls die Cis-, die isomeren braunen Salze also die Transkonfiguration besitzen. Daraus folgt weiter, daß die violetten Diaquosalze  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R}$ , die Muttersubstanzen der grünen Hydroxo-aquosalze, Cisverbindungen, die rosaroten Diaquosalze, die Muttersubstanzen der braunen Hydroxo-aquosalze, Transverbindungen sind.

Außer den Diaquosalzen  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R}$  und den Hydroxo-aquosalzen  $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R}_2$  existieren auch die Azetylierungsprodukte der letzteren, die Azetatoaquosalze  $[\text{Cr}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)(\text{OH}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R}_2$ , ferner die Dihydroxosalze  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R}_3$ , ganz in Uebereinstimmung mit der Oktaedertheorie, in zwei stereoisomeren Reihen.

Viel weniger gut als die Doppeloxalate des Chroms und der verwandten Metalle Kobalt, Rhodium, Iridium und Eisen sind die Doppeloxalate der zwei- und vierwertigen Metalle, die Verbindungen  $\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{R}_2$  und  $\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\text{R}_4$ , bekannt. Jedoch liegt es nahe anzunehmen, daß ihnen die Konstitutionsformeln

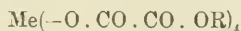


zukommen. Bemerkenswert ist besonders die Formel für die Doppeloxalate der vierwertigen Metalle, da sie ein koordinativ achtwertiges Zentralatom enthält<sup>1)</sup>.

#### Doppelsalze mit verschiedenen Säureresten.

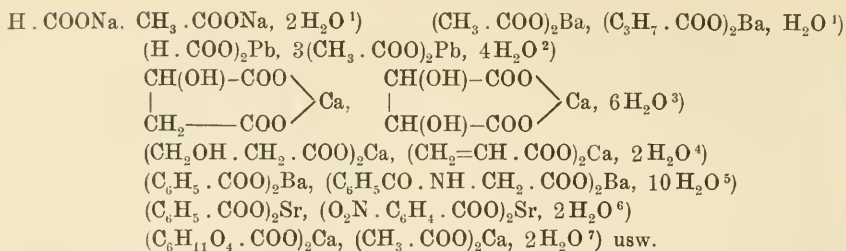
Diese Klasse von Doppelsalzen ist noch so wenig ausgebaut, daß eine kurze Aufzählung der wichtigsten Verbindungen genügt:

<sup>1)</sup> A. Werner, N. Ansch. Aufl. III. 136, glaubt diesen Doppeloxalaten die Formel



zuschreiben zu müssen; ich möchte aus Analogiegründen die obige Koordinationsformel vorziehen.





Bei manchen dieser Salze ist es ungewiß, ob sie wirklich echte Doppelsalze  $\text{MeX}_2$ ,  $\text{MeY}_2$  sind, oder zu den gemischten Salzen  $\text{Me} < \frac{\text{X}}{\text{Y}}$  gehören; eine Entscheidung zwischen diesen beiden Schreibweisen läßt sich noch nicht fällen. (Siehe hierzu auch die Angaben auf S. 119.)

### 8. Basische Salze der Karbonsäuren.

Zu den Molekülverbindungen der Karbonsäuren und ihrer Salze müssen wir außer den zuletzt beschriebenen sauren Salzen und Doppelsalzen auch noch zahlreiche basische Salze rechnen. Zwei besonders charakteristische Gruppen basischer Salze seien herausgegriffen.

Schon länger bekannt sind die von Urbain und Lacombe<sup>8)</sup> entdeckten basischen Berylliumsalze der allgemeinen Formel

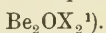


Die Salze dieser Reihe, von denen das Formiat, Azetat, Propionat und Butyrat erwähnt seien, zeichnen sich durch große Stabilität aus, sie schmelzen und verdampfen ohne Zersetzung. Für das Azetat liegt der Schmelzpunkt bei  $283\text{--}284^\circ$ , der Siedepunkt, unter gewöhnlichem Druck, bei  $330\text{--}331^\circ$ ; die Dampfdichte wurde zu 13,9 gefunden, während sich für unzersetztes Salz 13,5 berechnet.

Die Konstitution dieser eigenartigen Berylliumsalze ist in jüngster Zeit von W. Bragg und G. P. Morgan<sup>9)</sup> erschlossen worden. Durch die Kristallstrukturanalyse stellten sie fest, daß in ihnen das Sauerstoffatom in Tetraederecken von vier Berylliumatomen umgeben ist, die ihrerseits die Säurereste binden. Es entstehen so Komplexmoleküle  $\text{OBe}_4\text{X}_6$ , die sich in ähnlicher Art und Weise zu Kristallen zusammenfügen wie die Kohlenstoffatome im Diamant.

<sup>1)</sup> A. Fitz, B. 13, 1315 [1880]. <sup>2)</sup> J. Plöchl, B. 13, 1645 [1880]. <sup>3)</sup> C. Ordonneau, Bl. [3] 6, 262 [1891]. <sup>4)</sup> W. Heintz, A. 157, 298 [1871]. <sup>5)</sup> H. Schwarz, A. 75, 192 [1850]. <sup>6)</sup> H. Salkowski, B. 10, 1258 [1877]. <sup>7)</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)\text{COOH}$  = Chinasäure; E. Gundelach, B. 9, 852 [1876]. <sup>8)</sup> G. Urbain u. H. Lacombe, C. r. 133, 874 [1901]; H. Lacombe, C. r. 134, 772 [1902]; S. Tanatar, C. 1904, I, 1192; 1908, I, 102. <sup>9)</sup> W. Bragg u. G. P. Morgan, C. 1924, I, 415.

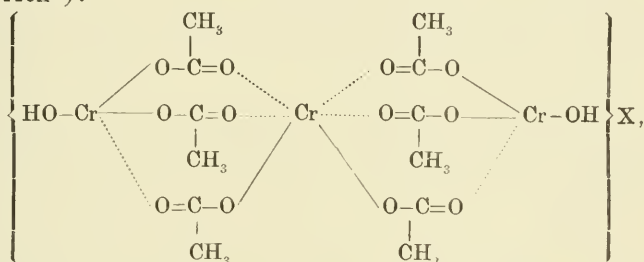
Eine zweite Reihe basischer Berylliumsalze — sie enthalten Halogenfettsäure- und Oxyssäurereste — entspricht der einfacheren Formel



Weitgehend sind wir auch über die Konstitution der basischen Azetate des Chroms, Vanadins<sup>2)</sup> und Eisens, und zahlreicher verwandter Salze unterrichtet. Die maßgebenden Arbeiten auf diesem Gebiet rühren von Weinland<sup>3)</sup> und Werner<sup>4)</sup> her<sup>5)</sup>.

Nach diesen Forschern sind die wichtigsten basischen Chromazetate nach der Formel  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)_6]\text{X}$  zusammengesetzt ( $\text{X}$  = einwertiger negativer Rest). Denken wir uns in dieser Formel die Essigsäurereste durch Reste der Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure usw. ersetzt, denken wir uns ferner die Chromatome ganz oder teilweise durch Eisen- und Vanadinatome ausgetauscht, und an all diese Salze noch Ammoniak oder Amine addiert, so kommen wir zu zahlreichen weiteren Verbindungen der Reihe.

Für das basische Chromazetat hat Werner folgendes Konstitutionsbild entworfen<sup>4)</sup>:

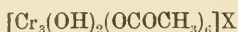


das sich leicht auf die analogen Komplexsalze übertragen läßt, und dadurch noch symmetrischer gestaltet werden kann, daß man einen Affinitätsausgleich zwischen Haupt- und Nebenvalenzkräften annimmt. Nach dieser Formel werden die einzelnen Komponenten des komplexen Moleküls durch Affinitätsabsättigungen zwischen den Chromatomen und den Carbonylsauerstoffatomen zusammengehalten, so daß sich die basischen Chromazetate in ihrer Konstitution weitgehend den sauren karbonsauren Salzen und den Doppelsalzen organischer Säuren anschließen<sup>6)</sup>.

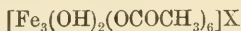
<sup>1)</sup> B. Glaßmann, B. **41**, 33 [1908]. <sup>2)</sup> G. Barbieri, C. **1916**, II, 641. <sup>3)</sup> R. Weinland u. Mitarbeiter, B. **41**, 3236 [1908]; **42**, 2997, 3881 [1909]; **45**, 2662 [1912]; **46**, 3144 [1913]; **49**, 1003 [1916]; Z. a. Ch. **67**, 167, 250 [1910]; **69**, 158 [1911]; **75**, 293 [1912]; **80**, 402 [1913]; **92**, 81 [1915]; **126**, 285 [1923]; **132**, 209 [1923]; **151**, 271 [1926]; Ar. **248**, 337 [1910]; E. Belloni, Ar. **247**, 123 [1909]. Ueber entsprechende Verbindungen des Bleis, Bariums u. Cers siehe R. Weinland u. Mitarbeiter; B. **55**, 2219, 2706 [1922]; B. **56**, 528 [1923]. <sup>4)</sup> A. Werner, B. **41**, 3447 [1908]; N. Ansch. Aufl. III, 282; Werner-Pfeiffer, N. Ansch. Aufl. V, 287. <sup>5)</sup> Ueber basische Thoriumformiate siehe R. Weinland u. A. Stark, B. **59**, 471 [1926].

<sup>6)</sup> Zur Stereochemie der basischen Azetatosalze und verwandter Verbindungen siehe H. Reihlen, Z. a. Ch. **133**, 82 [1924].

Von den nahen Verwandten der basischen Chromazetate:



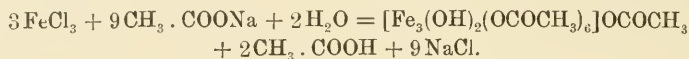
beanspruchen die Eisensalze:



und vor allem das Azetat der Reihe:

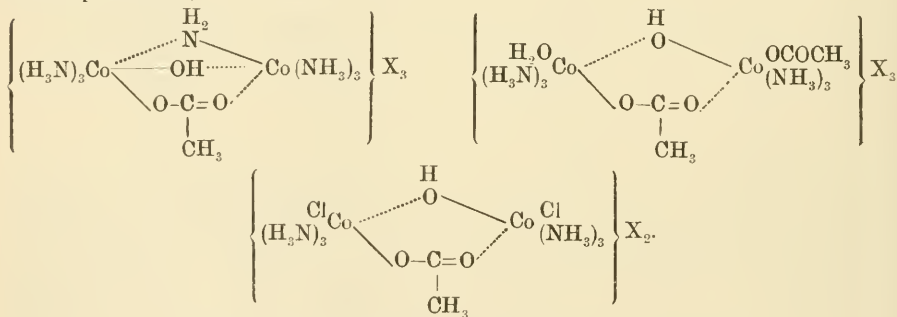


ein besonderes Interesse. Auf der Bildung dieses basischen Azetats und nicht etwa der Verbindung  $\text{Fe}(\text{OCOCH}_3)_3$  beruht nach Weinland und Gußmann<sup>1)</sup> die bekannte rote Farbenreaktion zwischen Eisenchlorid und Natriumazetat:



Versetzt man nämlich die konzentrierte tiefrote Lösung, die auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Alkaliazetatlösung entsteht, mit Natriumplatinchlorid, so tritt fast vollständige Entfärbung ein, und es fällt das Chloroplateat  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)_6]_2\text{PtCl}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  aus.

Anhangsweise sei noch auf einige mehrkernige Kobaltiake hingewiesen, bei denen die Kobaltatome durch Azetatreste miteinander verknüpft sind<sup>2)</sup>:



## 5. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, V. Teil.

### Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide.

Unsere Kenntnisse über das Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze verdanken wir im wesentlichen den Arbeiten von P. Pfeiffer und seinen Schülern<sup>3)</sup>; sie verfolgen den Zweck, durch

<sup>1)</sup> R. Weinland u. E. Gußmann, Z. a. Ch. **66**, 157 [1910].

<sup>2)</sup> Werner-Pfeiffer, N. Ansch. Aufl. V, 280, 281.

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. J. v. Modolski, H. **81**, 329 [1912]; **85**, 1 [1913]; P. Pfeiffer u. Fr. Wittka, B. **48**, 1041, 1289 [1915]; Ch. Z. **40**, 357 [1916]; P. Pfeiffer u. J. Würigler, H. **97**, 128 [1916]; P. Pfeiffer, J. Würigler u. Fr. Wittka, B. **48**, 1938 (1915); P. Pfeiffer u. Olga Angern, H. **133**, 180 [1924]; **135**, 16 [1924]; P. Pfeiffer, Math. Klobmann u. Olga Angern, H. **133**, 22 [1924]. Siehe auch King u. Palma, C. **1921**, I, 10; W. Spitz, D.R.P. 318343 Kl. 129.

Modellversuche einen möglichst tiefen Einblick in die wichtigen Wechselbeziehungen zwischen Eiweißkörpern und Salzen zu erhalten.

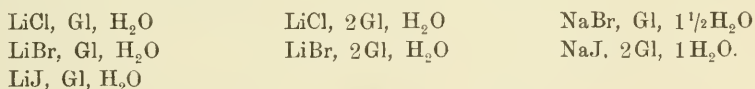
Es soll hier zunächst auf die Darstellung und Zusammensetzung, dann auf die Konstitution der Salzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide eingegangen werden. Es folgt eine kurze Erörterung der konstitutionellen Beziehungen zwischen diesen Salzverbindungen und den entsprechenden Verbindungen mit Säuren; dann wird die Existenz der Neutralsalzverbindungen in wäßriger Lösung, das Aussalzen der Aminosäuren und der Einfluß der Ionen auf ihre Löslichkeit besprochen. Den Schluß bildet ein Hinweis auf die Bedeutung der experimentellen Ergebnisse für die Eiweißchemie.

### a) Darstellung und Zusammensetzung der Neutralsalzverbindungen.

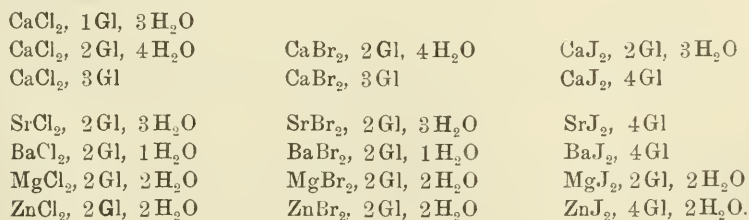
Zur Darstellung der Salzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide läßt man die wäßrige Lösung der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur langsam an freier Luft verdunsten oder dampft sie auf dem Wasserbad bis zur Kristallisation ein. Die Rohprodukte lassen sich meist durch Umkristallisieren aus essigsäurehaltigem Wasser reinigen.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung der gesuchten Additionsprodukte besteht darin, daß man die wäßrige Lösung der Komponenten mit Alkohol versetzt und dann in geschlossenem Gefäß der freiwilligen Kristallisation überläßt. Es sind so Salzverbindungen in gut kristallisierter, sehr reiner Form erhalten worden.

Wir beginnen mit der Besprechung der Salzverbindungen des Glykokolls. Von Halogeniden einwertiger Metalle ließen sich Natriumbromid, Natriumjodid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid und Lithiumjodid mit Glykokoll vereinigen:



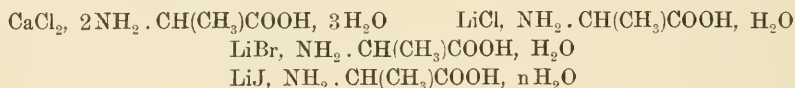
Mit Salzen zweiwertiger Metalle existieren die folgenden Verbindungen; sie sind alle gut kristallisiert und meist luftbeständig; abgesehen von den Magnesiumsalzverbindungen geben sie beim Erhitzen ihren Wassergehalt leicht ab:



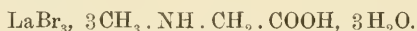
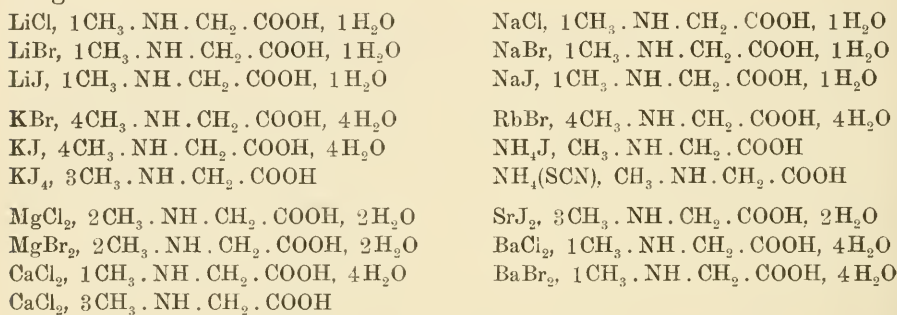


Daß auch Neutralsalze dreiwertiger Metalle Glykokoll zu addieren vermögen, zeigt die Existenz einer Verbindung des Lanthanchlorids:  $\text{LaCl}_3, 3\text{Gl}, 3\text{H}_2\text{O}$ .

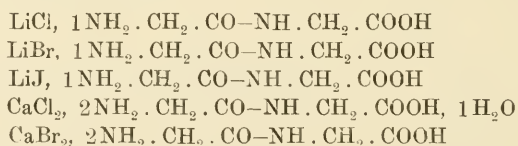
Diesen verschiedenartigen Glykokollverbindungen schließen sich noch zahlreiche Additionsprodukte des dl-Alanins und des Sarkosins an. So läßt sich dl-Alanin in die Verbindungen:



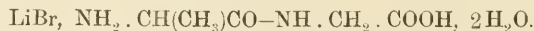
überführen; sie kristallisieren in nadelförmigen Gebilden. Vom Sarkosin leiten sich folgende gut kristallisierte Alkali- und Erdalkalisalzverbindungen ab:



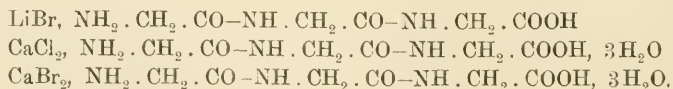
Von den bisher untersuchten Polypeptiden stellen sich Glyzylglyzin, Alanylglyzin und Diglyzylglyzin in ihrem Verhalten gegen Neutralsalze ganz den gewöhnlichen Aminosäuren an die Seite. So ließ sich Glyzylglyzin in die Verbindungen



überführen, Alanylglyzin in die Verbindung:



Ihnen schließen sich schön kristallisierte Verbindungen des Diglyzylglyzins an:

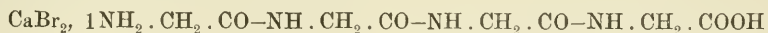


die auf 1 Mol. Salz nur 1 Mol. Peptid enthalten.

Auch vom Triglyzylglyzin leiten sich Kalziumsalzverbindungen ab, doch bilden diese im Gegensatz zu allen bisher erwähnten Neutralsalz-

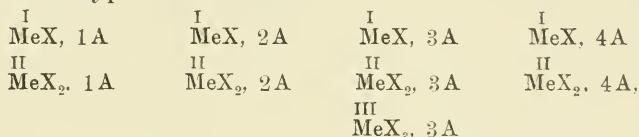


verbindungen, amorphe Pulver. Näher untersucht wurde die Verbindung mit Kalziumbromid, der die Formel:



zukommt (bei 130° getrocknet).

Nach diesen Resultaten ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß die Aminosäuren und Polypeptide die ausgesprochene Fähigkeit haben, Neutralsalze der verschiedensten Art zu wohl charakterisierten Verbindungen zu addieren. Die bisher isolierten Additionsprodukte lassen sich auf die folgenden neun Typen zurückführen:

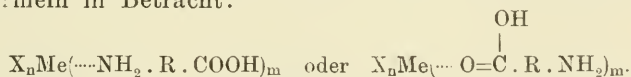


deren Zahl sich bei weiterer Forschung sicherlich noch erheblich vermehren wird.

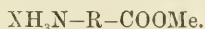
Anhangsweise sei erwähnt, daß man die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren mit Erfolg zu Trennungszwecken heranziehen kann. So gelang es auf Grund des Befundes, daß die Glykokoll-Chlorkalzium-Verbindungen in wäßrigem Alkohol erheblich schwerer löslich sind als die entsprechenden Verbindungen des aktiven und inaktiven Alanins, Glykokoll und Alanin in einer einzigen Operation weitgehend voneinander zu trennen.

### b) Konstitution der Neutralsalzverbindungen.

Es liegt nahe, die Neutralsalzverbindungen zu den Molekülverbindungen zu rechnen. Dann käme für sie, je nachdem, ob sich die Aminogruppe oder die Karbonylgruppe der Aminosäure bzw. des Polypeptids koordinativ an das Metallatom anlagert, eine der folgenden beiden Konstitutionsformeln in Betracht:



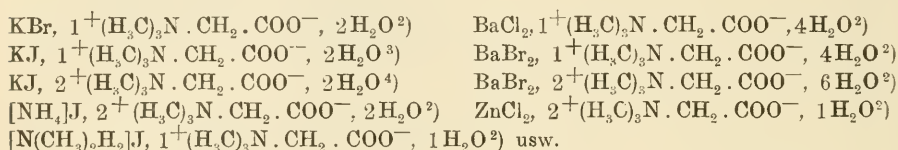
Nach der ersten Formulierung würden die Verbindungen zu den Metallammoniaksalzen gehören, nach der zweiten kämen sie in nahe Beziehung zu den Metallsalzverbindungen der Säuren, Ketone und Aldehyde. Möglich aber wäre es auch, daß wir es mit einer besonderen Klasse von Salzen, sog. Amphisalzen, zu tun haben, die sich von den Aminosäuren durch Absättigung der basischen wie der sauren Gruppe ableiten, entsprechend der Formel (im einfachsten Falle):



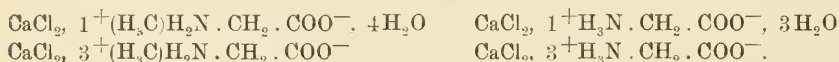
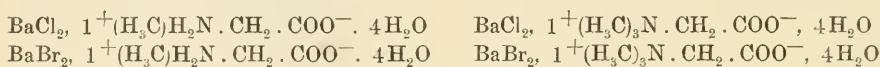
Daß in den Neutralsalzverbindungen keine Metallammoniaksalze vorliegen können, geht aus der Tatsache hervor, daß sich ebenso

wie die Aminosäuren selbst, auch ihre Trialkylderivate, die Betaine, mit Neutralsalzen vereinigen; bei den Betainen aber ist der Stickstoff koordinativ gesättigt, die Möglichkeit der Bildung von Metallammoniaksalzen also ausgeschlossen.

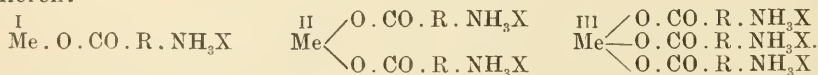
Von den Metallsalzverbindungen des Glykokollbetains sind die folgenden ganz besonders bemerkenswert<sup>1)</sup>:



Als Uebergangsglieder zwischen den Verbindungen des Betains und den Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren müssen wir die schon oben angeführten Sarkosinverbindungen betrachten. Diese schließen sich in ihrer Zusammensetzung in der Tat bald mehr den Glykokoll-, bald mehr den Betainverbindungen an<sup>5)</sup>:



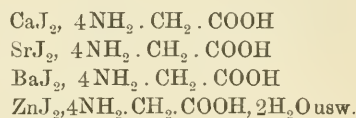
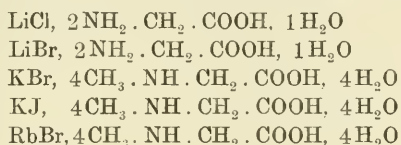
Die Auffassung der Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren als Amphisalze stößt (in der üblichen Schreibweise wenigstens) ebenfalls auf Schwierigkeiten. Man sollte nach dieser Theorie erwarten, daß die Neutralsalzverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{MeX}_n, (\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{COOH})_n$  entsprechen, also auf jeden negativen Rest X höchstens ein Aminosäuremolekül enthalten. Dann ließen sie sich nämlich glatt folgendermaßen formulieren:



Nun zeigen aber die weiter oben angegebenen empirischen Formeln der bisher dargestellten Neutralsalzverbindungen, daß zwar viele die gewünschte Zusammensetzung zeigen, daß aber andererseits zahlreiche Ver-

<sup>1)</sup> Die Betaine werden im folgenden stets „salzartig“ (als Dipole), also ohne heterozyklischen Ring geschrieben; bei den Aminosäuren wird im allgemeinen der Einfachheit halber die übliche Formulierung beibehalten; siehe hierzu P. Pfeiffer, B. 55, 1762 [1922]. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, l. c. <sup>3)</sup> G. Körner u. A. Menozzi, G. 13, 351 [1883]; J. 1883, 1026. <sup>4)</sup> R. Willstätter, B. 35, 598 [1902]. <sup>5)</sup> Hier sind zum besseren Vergleich auch die Aminosäuren, wie es ihrer Natur entspricht, „salzartig“ geschrieben.

bindungen existieren, die sich nicht ohne weiteres als Amphisalze formulieren lassen, wenn man nicht zu Hilfhypothesen (Annahme von Kettenformeln, von Polymerisationen usw.) seine Zuflucht nehmen will. Es braucht hier nur an die Verbindungen:



erinnert zu werden.

Ebenso läßt sich mit der Amphisalztheorie nicht vereinigen, daß eine Verbindung von Chlorkalzium mit Glykokollkupfer:

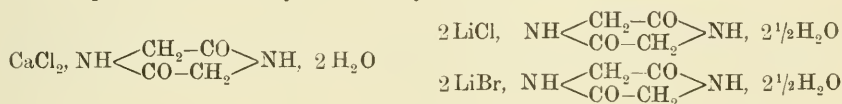


existiert (tiefblaue, tafelförmige Kristalle); sie ist der Glykokollverbindung:



an die Seite zu stellen.

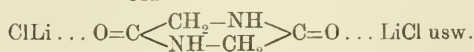
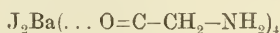
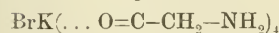
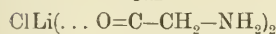
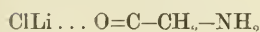
Wichtig ist auch der Befund, daß nicht nur die Aminosäuren und ihre Salze, sondern auch ihre Anhydride, die Dioxopiperazine, Neutralsalzverbindungen geben. Es konnten die folgenden, gut kristallisierten Additionsprodukte des Glykokollanhydrids:



dargestellt werden. Die strukturechemische Deutung dieser Additionsprodukte ohne Zuhilfenahme von Nebervalenzkräften ist kaum durchführbar.

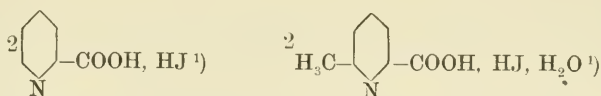
Wollen wir eine einheitliche Auffassung der Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren, Polypeptide, Betaine und Aminosäureanhydride begründen, so bleibt also nichts anderes übrig, als alle diese Additionsprodukte zu den Molekülverbindungen zu rechnen. Dann ist aber die einfachste Annahme die, daß das Metallatom der Metallsalzkomponente koordinativ an den Carbonylsauerstoff der organischen Komponente gebunden ist; Metall-Stickstoff-Bindungen kommen ja, wegen der Existenz der Betainverbindungen, nicht in Betracht.

Wir erhalten so folgende Konstitutionsformeln:

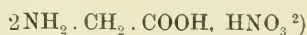




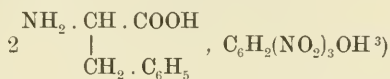
Jodide:



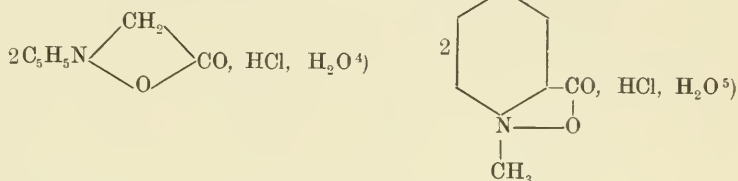
Nitrat:



Pikrat:

b) Anomale Salze der Betaine.

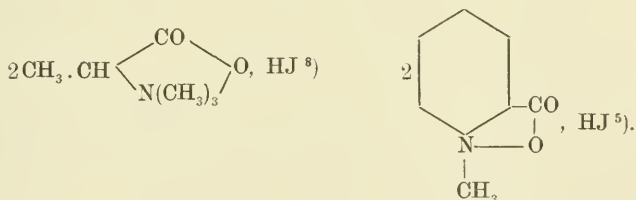
Chloride:



Bromide:



Jodide:



Für die Formulierung der normalen und „anormalen“ Säureverbindungen der Aminosäuren und Betaine kommen die gleichen Gesichtspunkte wie bei den Neutralsalzverbindungen in Betracht. Auch hier lassen sich noch keine endgültigen Formeln aufstellen.

## d) Die Neutralsalzverbindungen in wäßriger Lösung.

Es soll hier die für physiologische Probleme wichtige Frage erörtert werden, ob die Neutralsalzverbindungen nur in festem Zustand existieren oder auch in wäßriger Lösung, im Gleichgewicht mit ihren Komponenten und Komplexionen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde von Pfeiffer und seinen Mitarbeitern die Löslichkeit der Aminosäuren bei Gegenwart von Neutral-

<sup>1)</sup> R. Turnau, M. **26**, 537 [1905]. <sup>2)</sup> Dessaignes, A. **82**, 236 [1852]. <sup>3)</sup> Abd. IV, 677. <sup>4)</sup> M. Krüger, J. pr. [2] **43**, 289 [1891]; Fr. Reitzenstein, A. **326**, 322 [1903]. <sup>5)</sup> R. Turnau, M. **26**, 537 [1905]. <sup>6)</sup> M. Krüger, l. c.; siehe auch L. J. Simon u. L. Dubreuil, C. r. **132**, 418 [1901]; C. **1901**, I, 744. <sup>7)</sup> H. Ihlder, Ar. **240**, 504 [1902]. <sup>8)</sup> J. W. Brühl, B. **9**, 40 [1876].



salzen untersucht<sup>1)</sup>; außerdem wurden Drehungsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen in salzhaltigen, wäßrigen Aminosäurelösungen ausgeführt.

Alle drei Methoden haben nun das gleiche Resultat ergeben, daß in den salzhaltigen, wäßrigen Lösungen der Aminosäuren ein Teil der letzteren mit den Salzen und ihren Ionen zu Komplexen verbunden ist. Wir dürfen daher den Schluß ziehen, daß auch in salzhaltigen, wäßrigen Eiweißlösungen, vor allem auch im Blutserum und verwandten Medien, Neutralsalzverbindungen vorkommen. Es wird so die Tatsache, daß die Zell- und Gefäßflüssigkeiten der Organismen salzhaltig sind, von einer neuen Seite aus beleuchtet.

Besonders eingehend wurde die Beeinflussung der Löslichkeit der Aminosäuren durch Neutralsalze studiert. Von Aminosäuren kamen Glykokoll, Leuzin, Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, von Salzen die wichtigsten Alkali- und Erdalkalisalze zur Verwendung. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß wäßrige Salzlösungen von bekanntem Gehalt solange bei konstanter Temperatur mit einem Ueberschuß an Aminosäure geschüttelt wurden, bis Sättigung an letzterer herrschte; der Aminosäuregehalt der Lösungen wurde titrimetrisch nach der Formolmethode von Sørensen bestimmt.

Als wichtiges Resultat der Löslichkeitsmessungen sei hervorgehoben, daß in allen den Fällen, in denen feste Verbindungen zwischen Salz und Aminosäure existieren, starke Löslichkeitserhöhungen eintreten. So ist Glykokoll in den wäßrigen Lösungen der Salze:

LiCl	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
LiBr	CaBr <sub>2</sub>	• SrBr <sub>2</sub>	BaBr <sub>2</sub>

bedeutend löslicher als in reinem Wasser, entsprechend der Existenz kristallisierter Verbindungen zwischen Glykokoll und diesen Salzen. Diese Tatsache ist nur unter der Voraussetzung verständlich, daß die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren nicht nur in festem Zustand bestehen, sondern auch — im Dissoziationsgleichgewicht — in wäßriger Lösung. Derjenige Teil der Aminosäure, der in der Lösung an ein Salz bzw. dessen Ionen gebunden ist, kommt eben für das Lösungsgleichgewicht zwischen dem Bodenkörper und der gelösten Aminosäure nicht mehr in Betracht.

Selbstverständlich sind Löslichkeitserhöhungen auch dann beobachtet worden, wenn es bisher nicht gelingen wollte, die betreffenden Neutral-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch die Arbeiten von H. Lundén, Ph. Ch. **54**, 532 [1906] (Versuche mit o-Aminobenzoesäure) und H. v. Euler, H. **97**, 291 (1916), H. v. Euler u. Karin Rudberg, H. **140**, 118 (1925) (vor allem Versuche mit Tyrosin und Leuzin).

salzverbindungen in kristallisiertem Zustand zu fassen. Daß wir in einer Reihe von Fällen auch ganz erhebliche Löslichkeitserniedrigungen antreffen, werden wir weiter unten sehen; diese kommen aber nach unseren bisherigen Erfahrungen nie dann vor, wenn feste Verbindungen zwischen Salz und Aminosäure existieren.

Um einen Begriff von der Größenordnung der beobachteten Löslichkeitserhöhungen zu geben, sei folgende kleine Tabelle mitgeteilt (Temp. 20°):

Mole Salz in 10 ccm angewandter Lösung		Gramm Glykokoll in 2 ccm	Löslichkeitszunahme	
			in Gramm pro 2 ccm	in Prozenten
—	—	0,3923	—	—
BaCl <sub>2</sub>	0,005	0,4751	0,0828	21,11
BaBr <sub>2</sub>	0,005	0,4908	0,0985	25,11
SrCl <sub>2</sub>	0,005	0,4724	0,0801	20,42
SrBr <sub>2</sub>	0,0049	0,4881	0,0958	24,42
CaCl <sub>2</sub>	0,0057	0,4848	0,0925	23,58
CaBr <sub>2</sub>	0,0051	0,4994	0,1071	27,30
LiCl	0,0096	0,4188	0,0265	6,75
LiBr	0,0097	0,4245	0,0322	8,21

Für das Vorhandensein von Neutralsalzverbindungen in wäßriger Lösung spricht auch die Tatsache, daß die optische Aktivität der wäßrigen Lösungen von d- und l-Alanin ganz erheblich durch Zusatz von Neutralsalzen gesteigert wird. Da die Drehungsänderungen erst bei Anwesenheit eines erheblichen Ueberschusses an Neutralsalz gut meßbar sind, so mußten die Versuche mit den leicht löslichen Salzen LiCl und CaCl<sub>2</sub> durchgeführt werden. Die folgende Tabelle gibt ein Bild vom Verhalten des d-Alanins gegen Chlorkalzium; in den übrigen Fällen liegen die Verhältnisse ähnlich.

ccm	d-Alanin in Gramm	CaCl <sub>2</sub> in Molen pro Mol Alanin	[α] <sub>D</sub>
10	0,5000	—	1,26°
"	"	1 Mol	1,42°
"	"	2 Mole	1,60°
"	"	3 Mole	2,28°
"	"	4 Mole	2,88°
"	"	5 Mole	3,93°
"	"	6 Mole	5,40°
"	"	7 Mole	7,10°
"	"	8 Mole	8,92°

Bei den Molekulargewichtsbestimmungen wurden die Gefrierpunktserniedrigungen der Aminosäuren in reinem Wasser und in wäßrigen Salzlösungen bestimmt. Von Neutralsalzen kamen Chlornatrium, Jodkalium, Chlorstrontium und Chlorbarium zur Verwendung; als Aminosäuren wurden Glykokoll, Sarkosin, d, l-Alanin, Glyzylglyzin und Diglyzylglyzin gewählt.

In allen Fällen stellte es sich heraus, daß die Aminosäuren in salzhaltigem Wasser kleinere Gefrierpunktserniedrigungen geben als in reinem Wasser. Diese Anomalien können nicht etwa darauf beruhen, daß das Wasser durch den Salzzusatz eine Aenderung seiner Gefrierpunktskonstante erfährt (diese Aenderungen sind, wie besondere Versuche gezeigt haben, belanglos), sie werden vielmehr im wesentlichen durch das Wegfangen von Aminosäuremolekülen durch die Salzionen und die Salzmoleküle, also durch Additionsreaktionen, bedingt.

Natürlich sind die gefundenen Anomalien nur ein angenähertes, rohes Maß für die Additionsreaktionen, da sich noch Effekte überlagern, die von der Einwirkung des Wassers auf die gelösten Stoffe herrühren (Hydratisierungen usw.), sich aber im einzelnen nicht übersehen lassen.

Aus den mitgeteilten Tabellen wird man vor allem erkennen, wie verschiedenartig sich die einzelnen Aminosäuren und Polypeptide bei den Additionsreaktionen verhalten, auch wird sich zeigen, daß sich die einzelnen Ionen in ihrem Anlagerungsvermögen charakteristisch voneinander unterscheiden.

Tabelle I.

Gefrierpunktsdepressionen von Glykokoll, d,l-Alanin, Sarkosin und Glyzylglyzin in salzhaltigen Lösungen.

Alkalisalzlösungen: 0,01 Mole in 20 g H<sub>2</sub>O.

Erdalkalisalzlösungen: 0,005 Mole in 20 g H<sub>2</sub>O.

Aminosäurezusatz: 0,01 Mole.

	$\Delta t'$	$\Delta t - \Delta t'$	$p$	$\Delta t'$	$\Delta t - \Delta t'$	$p$
	NaCl			KJ		
Glykokoll . .	0,800	0,130	14,0%	0,763	0,164	17,6%
Sarkosin . .	0,847	0,083	8,9	0,765	0,165	17,7
d,l-Alanin . .	0,902	0,028	3,0	0,875	0,055	5,9
Glyzylglyzin .	0,732	0,198	21,3	0,710	0,220	23,6
	BaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O			SrCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O		
Glykokoll . .	0,670	0,260	28,0%	0,701	0,229	24,6%
Sarkosin . .	0,737	0,193	20,7	0,747	0,183	19,7
d,l-Alanin . .	0,790	0,140	15,0	0,784	0,146	15,7
Glyzylglyzin .	0,662	0,268	28,8	0,623	0,304	32,7

Tabelle II.

Gefrierpunktsdepressionen von Glykokoll, Glyzylglyzin  
und Diglyzylglyzin in kochsalzhaltigem Wasser.

NaCl-Lösungen: 0,01 Mole in 20 g H<sub>2</sub>O.

Aminosäurezusatz: 0,005 Mole.

	$\Delta t$	$\Delta t'$	$\Delta t - \Delta t'$	$p$
Glykokoll . . .	0,465	0,399	0,066	14,2 %
Glyzylglyzin . .	0,465	0,368	0,097	20,9
Diglyzylglyzin .	0,430	0,322	0,108	25,1

Tabelle III.

Einfluß der Alkali- und Erdalkalimetallionen auf die Addition.

Alkalisalzlösungen: 0,01 Mole in 20 g H<sub>2</sub>O.

Erdalkalisalzlösungen: 0,005 Mole in 20 g H<sub>2</sub>O.

Glykokollzusatz: 0,01 Mole;  $\Delta t = 0,930^\circ$ .

	$\Delta t'$	$\Delta t - \Delta t'$	$100 \frac{\Delta t - \Delta t'}{\Delta t}$
LiCl	0,790	0,140	15,0 %
NaCl	0,800	0,130	14,0
KCl	0,808	0,122	13,1
(NH <sub>4</sub> )Cl	0,808	0,122	13,1
LiJ	0,800	0,130	14,0
NaJ	0,731	0,199	21,4
KJ	0,763	0,167	18,0
(NH <sub>4</sub> )J	0,764	0,166	17,8
CaCl <sub>2</sub>	0,704	0,226	24,3
SrCl <sub>2</sub>	0,709	0,221	23,8
BaCl <sub>2</sub>	0,678	0,252	27,1

Tabelle IV.

Einfluß der Halogenionen auf die Addition.

Alkalisalzlösungen: 0,01 Mole in 20 g H<sub>2</sub>O.

Erdalkalisalzlösungen: 0,005 Mole in 20 g H<sub>2</sub>O.

Glykokollzusatz: 0,01 Mole;  $\Delta t = 0,930^\circ$ .

	$\Delta t'$	$\Delta t - \Delta t'$	$100 \frac{\Delta t - \Delta t'}{\Delta t}$
KO · CO · CH <sub>3</sub>	0,882	0,048	5,2 %
KCl	0,808	0,122	13,1
KBr	0,778	0,152	16,3
KJ	0,766	0,164	17,6
KSCN	0,750	0,180	19,3
KNO <sub>3</sub>	0,722	0,208	22,4
SrCl <sub>2</sub>	0,709	0,221	23,8
SrBr <sub>2</sub>	0,690	0,240	25,8
SrJ <sub>2</sub>	0,650	0,280	30,1
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,626	0,304	32,7

In den Tabellen (S. 146 u. 147) bedeuten  $\Delta t$ : Gefrierpunktserniedrigung der Aminosäuren in reinem Wasser,  $\Delta t'$ : Gefrierpunktserniedrigung der Aminosäuren in salzhaltigem Wasser,  $p = 100 \frac{\Delta t - \Delta t'}{\Delta t}$ : die prozentuale Abweichung zwischen theoretischem und berechnetem Gefrierpunktswert (rohes Maß der Addition).

### e) Aussalzen der Aminosäuren.

Im vorigen Abschnitt ist auf die Tatsache hingewiesen worden, daß besonders in denjenigen Fällen, in denen Neutralsalzverbindungen existieren, die Löslichkeit der Aminosäuren in Wasser durch Salze stark erhöht wird. Systematische Versuche, die in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind, haben nun gezeigt, daß in vielen Fällen — aber nie dann, wenn sich feste Verbindungen isolieren lassen — auch starke Aussalzen vorkommen.

Die Versuche erstrecken sich auf folgende Aminosäuren: Glykokoll, Sarkosin, d,l-Alanin, l-Leuzin, d,l-Phenylalanin, l-Tyrosin, l-Tryptophan, l-Zystin, l-Asparagin, d-Glutaminsäure und auf das Dipeptid Glyzylglyzin; sie sind sämtlich Eiweißbausteine oder stehen zu diesen in naher Beziehung. Von Salzen kamen Kochsalz, Kaliumazetat und Ammoniumsulfat zur Anwendung, die im Thermostaten in Mengen von je 0,02 Molen zu je 5 ccm der gesättigten wäßrigen Lösungen der Aminosäuren gegeben wurden.

	Molekular- gewichte	g Aminosäure in 5 ccm ge- sättigter Lösung	Aussalzung in Prozenten durch		
			CH <sub>3</sub> .COOK	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
Glykokoll . . .	75	0,9820 (21 °)	12,2	—	—
Sarkosin . . .	89	2,1412 (20 °)	14,6	—	—
d,l-Alanin . . .	89	0,6935 (21 °)	12,4	19,6	—
l-Zystin . . .	240	0,0168 (20 °)	—	67,3	—
l-Leuzin . . .	131	0,1112 (21 °)	12,3	59,0	37,2
d,l-Phenylalanin	165	0,0744 (21 °)	16,7	60,3	18,9
l-Tryptophan .	204	0,0653 (22-23 °)	11,8	54,8	17,3
l-Tyrosin . . .	181	0,00226 (21 °)	—	—	—
l-Asparagin . .	132	0,0560 (21-22 °)	—	—	—
d-Glutaminsäure	147	0,0329 (21 °)	—	—	—
Glyzylglyzin . .	132	0,9905 (21 °)	—	—	—

Wir entnehmen dieser Tabelle, die etwa die Hälfte der bisher bekannten Eiweißspaltungsprodukte umfaßt, folgendes: Vier der untersuchten Aminosäuren, und zwar l-Tyrosin, l-Asparagin, d-Glutaminsäure und Glyzylglyzin werden weder durch Kochsalz noch durch Ammoniumsulfat und Natriumazetat ausgesalzen; dagegen lassen sich Glykokoll und Sar-



kosin durch Kaliumazetat, l-Zystin durch Ammoniumsulfat und d,l-Alanin durch Kaliumazetat und Ammoniumsulfat mehr oder weniger weitgehend ausfällen. l-Leuzin, d,l-Phenylalanin und l-Tryptophan werden sowohl durch Kochsalz als auch durch Kaliumazetat und Ammoniumsulfat ausgesalzen. Besonders stark ist die Aussalzung von Zystin durch Ammoniumsulfat, die etwa 67% der gelösten Aminosäure beträgt; aber auch Tryptophan, Leuzin und Phenylalanin werden durch Ammoniumsulfat, bekanntlich eines der besten Eiweißfällungsmittel, sehr weitgehend (bis zu 54—60%) ausgeschieden, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Lösungen an Salz nicht gesättigt sind, die maximale Aussalzbarkeit also noch größer sein wird.

Die Aussalzbarkeit ist daher nicht, wie man gewöhnlich annimmt, ein besonderes Kennzeichen für die hochmolekulare Natur der Eiweißkörper, sie ist auch bei den einfachen Aminosäuren, die in wäßriger Lösung ganz normale Molekulargrößen besitzen, vorhanden. Aus dem Verhalten der Eiweißkörper und eiweißähnlichen Substanzen gegen Neutralsalze Schlüsse auf ihre Molekulargröße zu ziehen, ist also nicht berechtigt.

Die Tatsache, daß Phenylalanin durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  leicht ausgesalzen wird, Glykokoll aber nicht, liefert eine bequeme Methode zur Trennung beider Aminosäuren; auch l-Leuzin und Glykokoll, ebenso l-Leuzin und l-Histidin lassen sich auf die gleiche Weise in einer einzigen Operation weitgehend voneinander trennen. Diese Versuche sind vor allem deshalb von Interesse, weil in der Eiweißchemie Ammoniumsulfat ein beliebtes Mittel zur Trennung verschiedenartiger Proteine ist.

## f) Einfluß der Ionen auf die Löslichkeit der Aminosäuren<sup>1)</sup>.

(Die Ionenreihen.)

In diesem Kapitel soll die Frage erörtert werden, ob sich das Verhalten wäßriger Salzlösungen gegen Aminosäuren durch Ionenreihen darstellen läßt, die in Beziehung zu den bekannten Hofmeisterschen Reihen stehen.

### 1. Verhalten neutraler Aminosäuren gegen Neutralsalze.

Am eingehendsten wurde das Verhalten des Glykokolls gegen Neutralsalze studiert. Glykokoll ist ein typisches Beispiel für solche Aminosäuren, deren Löslichkeit fast durchweg durch Neutralsalze erhöht wird.

Die Löslichkeitserhöhungen durch  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  sind ziemlich proportional den Salzkonzentrationen; beim  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaNO}_3$  nimmt die Löslichkeit langsamer zu als die Salzkonzentration; nur  $\text{KCl}$

<sup>1)</sup> Siehe hierzu vor allem auch Lundén, Ph. Ch. 54, 564 [1906] und H. v. Euler, H. 97, 291 [1916]; H. v. Euler u. Karin Rudberg, H. 140, 118 [1925].

salzt in größerer Konzentration etwas aus, bei geringer Konzentration ändert dieses Salz die Löslichkeit des Glykokolls kaum.

Um nun den Einfluß der einzelnen Ionenarten auf die Löslichkeit des Glykokolls ableiten zu können, seien die wichtigsten experimentellen Resultate in Tabellenform wiedergegeben; die Zahlenwerte bedeuten prozentuelle Löslichkeitserhöhungen.

#### Vergleich der Alkalisalze.

0,01 Mole Salz in 10 ccm der an Glykokoll gesättigten Lösung.

—	—	—	LiBr 9,65	—	LiCl 8,01
NaClO <sub>4</sub> 12,19	NaNO <sub>3</sub> 12,19	NaJ 7,80	NaBr 5,85	—	NaCl 3,93
—	KNO <sub>3</sub> 5,94	KJ 4,48	KBr 2,74	KSCN, 1,59	KCl 0,95.

#### Vergleich der Erdalkalisalze.

0,005 Mole Salz in 10 ccm an Glykokoll gesättigter Lösung.

(Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen beziehen sich auf 0,01 Mole Salz.)

—	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 35,63	CaBr <sub>2</sub> 31,31	CaCl <sub>2</sub> 24,06	CaCl <sub>2</sub> 39,46*
—	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 31,59	SrBr <sub>2</sub> 29,00	SrCl <sub>2</sub> 23,63	SrCl <sub>2</sub> 32,76*.
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 42,41	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 31,20	BaBr <sub>2</sub> 29,32	BaCl <sub>2</sub> 24,46	—

Aus diesen Zahlenangaben läßt sich der wichtige Schluß ziehen, daß die Aenderungen der Löslichkeit des Glykokolls durch Neutralsalze durch beide Ionenarten, sowohl durch die Säureionen wie durch die Metallionen bedingt werden, daß wir es also hier, wie bei dem Verhalten der Eiweißkörper gegen Neutralsalze, mit einer additiven Ionenwirkung zu tun haben.

Ordnen wir nämlich die Salze nach ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung, so ergibt sich für jedes Metallion die gleiche Reihenfolge der Säureionen, und für jedes Säureion die gleiche Reihenfolge der Metallionen.

Sehr scharf gilt dieses Gesetz für die Säureionen; wir erhalten für diese immer die gleiche Reihenfolge, ob wir nun Lithium-, Natrium- und Kalium-, oder Kalzium-, Strontium- und Bariumsalze nehmen. Ebenso hat das Gesetz volle Gültigkeit für die Alkalimetallionen, hingegen läßt sich für die Erdalkalimetallionen nur sagen, daß das Kalziumion wirksamer als das Strontium- und Bariumion ist.

Wir wollen nun bei der Aufstellung der Ionenreihen die Ionen ganz allgemein nach der Größe ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung anordnen; es ergeben sich dann für Glykokoll die Ionenreihen:

negative Ionen:	ClO <sub>4</sub> > NO <sub>3</sub> > J > Br > SCN > Cl
positive Ionen:	Li > Na > K      Ca > Sr, Ba.

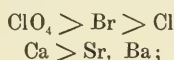
Besonders interessante Löslichkeitsverhältnisse zeigt von den neutralen Aminosäuren d,l-Leuzin. Während beim Glykokoll fast sämtliche

Salze Löslichkeitserhöhungen geben, die Alkalisalze relativ geringe, die Erdalkalisalze relativ große, wird Leuzin von den Alkalihalogeniden und -nitraten weitgehend ausgesalzen; die Erdalkalisalze erhöhen auch beim Leuzin die Löslichkeit, allerdings nicht so stark wie beim Glykokoll.

Um die für Leuzin gültigen Ionenreihen kennen zu lernen, wollen wir zunächst die durch die Erdalkalisalze hervorgerufenen Löslichkeitserhöhungen miteinander vergleichen (sie beziehen sich auf 0,005 Mole Salz pro 10 ccm):

Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 34,02	BaBr <sub>2</sub> 22,75	BaCl <sub>2</sub> 15,44
CaCl <sub>2</sub> 17,62	SrCl <sub>2</sub> 14,13	BaCl <sub>2</sub> 15,44.

Auf Grund dieser Zahlenwerte können wir die folgenden Ionenreihen aufstellen (die Unterschiede in den Werten für SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> liegen an der Grenze der Versuchsfehler):



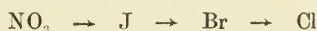
sie decken sich mit den für Glykokoll gültigen Reihen.

Es ist nun unter der Voraussetzung des additiven Verhaltens der Ionen zu erwarten, daß wir bei dem Vergleich der aussalzenden Wirkung der Alkalisalze zu derselben Reihe der Säureionen kommen, die wir aus dem Vergleich der löslichkeitserhöhenden Wirkung der Erdalkalisalze aufgestellt haben, wenn wir nur sinngemäß eine relativ starke löslichkeitserhöhende mit einer relativ geringen löslichkeitserniedrigenden Wirkung parallelisieren.

In der Tat ergibt ein Vergleich der Alkalisalze das nachstehende Bild (0,02 Mole Salz pro 10 ccm):

KCl -34,46	KBr -27,06	KJ -17,59	KNO <sub>3</sub> -4,73,
------------	------------	-----------	-------------------------

aus dem die uns vom Glykokoll her bekannte Ionenreihe

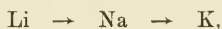


folgt, wenn wir die Ionen nach zunehmend aussalzender (=abnehmend löslichkeitserhöhender) Wirkung anordnen.

Entsprechend den Zahlenwerten (0,02 Mole Salz pro 10 ccm):

LiCl -9,39	NaCl -33,44	KCl -34,46
------------	-------------	------------

bilden die Alkalimetallionen beim Leuzin die Reihe:



wenn wir auch hier wieder das obige Ordnungsprinzip anwenden. Auch diese Reihe stimmt mit der für Glykokoll gültigen überein.

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes:

Die Löslichkeit neutraler Aminosäuren wird durch Neutralsalze bald erhöht, bald erniedrigt. Unabhängig aber davon, ob es sich um Löslichkeitserhöhungen oder um Aussalzungen handelt, wirken die Ionen additiv und geben für Glykokoll und Leuzin identische Reihen.

## 2. Verhalten saurer Aminosäuren gegen Neutralsalze.

Von den sauren Aminosäuren wurden l-Asparaginsäure und d-Glutaminsäure auf ihr Verhalten gegen Neutralsalze untersucht.

Die Löslichkeit der l-Asparaginsäure in Wasser wird durch Neutralsalze ganz erheblich beeinflusst, und zwar geben alle bisher geprüften Alkali- und Erdalkalisalze Löslichkeitserhöhungen.

Daß auch hier die Ionen die Löslichkeit additiv beeinflussen, ist von vornherein zu erwarten. In der Tat erlauben uns die folgenden Zahlenwerte eindeutige Ionenreihen abzuleiten:

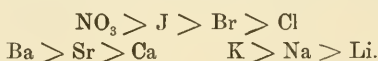
### Vergleich der Säureionen.

0,01 Mole Alkali- bzw. 0,005 Mole Erdalkalisalz pro 10 ccm.			
KCl 31,71	KBr 35,61	KJ 37,82	KNO <sub>3</sub> 54,39
CaCl <sub>2</sub> 51,86	—		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 85,37
SrCl <sub>2</sub> 55,61	SrBr <sub>2</sub> 57,46		Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 94,39.

### Vergleich der Metallionen.

0,01 Mole Alkali- bzw. 0,005 Mole Erdalkalisalz pro 10 ccm.			
LiCl 16,09	NaCl 28,78	KCl 31,71	
CaCl <sub>2</sub> 51,86	SrCl <sub>2</sub> 55,61	BaCl <sub>2</sub> 68,29.	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 85,37	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 94,39	—	

Ordnen wir die Ionen wie üblich nach der Größe ihrer löslichkeits-erhöhenden Wirkung, so kommen wir zu den Reihen:



Von diesen Ionenreihen stimmt die der Säureionen vollständig mit der Reihe überein, die wir weiter oben aus dem Verhalten des Glykokolls und Leuzins gegen Neutralsalze abgeleitet haben; hingegen enthalten die beiden Reihen der Metallionen die einzelnen Elemente in einer der Aufeinanderfolge nach gleichen, dem Sinne nach aber entgegengesetzten Anordnung, wie wir sie vom Glykokoll und Leuzin her kennen.

Daß für die Umkehrung der Metallionenreihen der saure Charakter der Asparaginsäure und nicht etwa ein spezifischer Einfluß dieser Säure maßgebend ist, ergibt sich zunächst daraus, daß sich die d-Glutaminsäure in ihrem Verhalten gegen Neutralsalze ganz der l-Asparaginsäure anschließt:

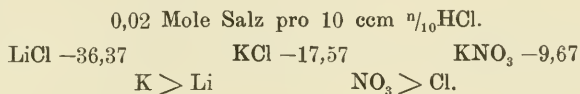
0,02 Mole Salz pro 10 ccm Wasser.

LiCl 5,68	KCl 31,24	KNO <sub>3</sub> 80,12
K > Li		NO <sub>3</sub> > Cl.

Beweisend für unsere Auffassung ist aber vor allem der Umstand, daß die Löslichkeit der neutralen Aminosäure Leuzin in salzsäure-



haltigem Wasser durch Neutralsalze ganz im Sinne der für Asparaginsäure abgeleiteten Ionenreihen beeinflusst wird, indem durch die Wirkung der Wasserstoffionen die für neutrale Leuzinlösungen gültige Metallionenreihe, und nur diese, umgekehrt wird:

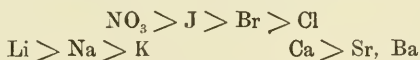


### 3. Schlußfolgerungen.

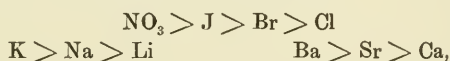
Zusammenfassend können wir das Verhalten der Aminosäuren gegen Neutralsalze in wäßriger Lösung folgendermaßen charakterisieren:

Die Aminosäuren verhalten sich gegen Neutralsalze in der Beziehung individuell, daß bei den einen — Glykokoll, Asparaginsäure und Glutaminsäure — fast nur Löslichkeitserhöhungen, bei den anderen, wie Leuzin und Phenylalanin, aber neben Löslichkeitserhöhungen auch ganz erhebliche Aussalzungen vorkommen. Unabhängig aber davon, ob wir es mit Löslichkeitserhöhungen oder Aussalzungen zu tun haben, liegt bei den Löslichkeitsänderungen ganz allgemein eine additive Wirkung der Metallionen und Säureionen vor, so daß wir charakteristische Ionenreihen aufstellen können.

Ordnen wir nun die Ionen nach der Größe ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung, und parallelisieren wir eine relativ starke Aussalzung mit einer relativ geringen Löslichkeitserhöhung, so haben wir für die neutralen Aminosäuren die Ionenreihen:



und für die sauren Aminosäuren die Reihen:



so daß beim Uebergang von neutralen zu sauren Aminosäuren die Metallionenreihen umgekehrt werden, die Säureionenreihe aber erhalten bleibt.

### g) Anwendungen der Ergebnisse auf die Eiweißchemie.

Die in den vorhergehenden Abschnitten erörterten Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten erinnern uns so lebhaft an bekannte Erscheinungen aus der Eiweißchemie, daß wir unbedingt den Schluß ziehen müssen: Die Eiweißkörper stehen in ihrem gesamten Verhalten den einfachen Aminosäuren weit näher, als man im allgemeinen vermutet hat.

Ebenso wie die Aminosäuren zeigen auch die Eiweißkörper ganz charakteristische Unterschiede im Verhalten gegen Neutralsalze. Es braucht ja nur an die Albumine, die durch Neutralsalze ausgefällt



werden, und an die Globuline, deren Löslichkeit durch nicht allzugroße Mengen von Neutralsalzen stark erhöht wird, erinnert zu werden<sup>1)</sup>.

Auch bei den Eiweißkörpern beeinflussen sowohl die positiven wie die negativen Salzionen die Löslichkeit (additives Verhalten), und auch bei ihnen stoßen wir auf charakteristische Ionenreihen. Während man aber, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, bei den Eiweißkörpern nur dann eindeutige Ionenreihen erhält, wenn ihre Lösungen ausgesprochen sauer oder alkalisch reagieren, können wir bei den Aminosäuren auch für die fast neutralen Lösungen eindeutige Ionenreihen aufstellen.

Die grundlegende Tatsache, daß beim Uebergang von einer sauren zu einer basischen Eiweißlösung sowohl die Metallionen- wie auch die Säureionenreihe umgekehrt wird, finden wir bei den Aminosäuren in dem Sinne wieder, daß beim Ersatz einer neutralen Aminosäure durch eine saure eine der beiden Ionenreihen, und zwar die der Metallionen, ihre Richtung wechselt.

In bezug auf die gegenseitige Stellung der Ionen in den einzelnen Reihen ergeben sich allerdings bei Aminosäuren und Eiweißkörpern — vor allem in der Reihe der Säureionen — erhebliche Unterschiede.

Die Frage, ob Neutralsalze und Eiweißkörper echte chemische Verbindungen miteinander geben, oder ob es sich bei den isolierten Produkten lediglich um kolloidale Oberflächenadsorptionen handelt, ist seit vielen Jahren heftig diskutiert worden. Kossel<sup>2)</sup> ist wohl einer der ersten gewesen, der dafür eingetreten ist, daß chemische Verbindungen zwischen Eiweißkörpern und Salzen existieren. So betrachtet er die Fällungen wäßriger, kalziumsalthaltiger Lösungen durch Alkohol, die auch bei mehrmaligem Umfällen mit Alkohol kalziumsalthaltig bleiben, als echte Eiweiß-Salzverbindungen. In besonders eingehender Weise werden die Beziehungen zwischen Eiweißkörpern und Salzen schon seit längerer Zeit von W. Pauly<sup>3)</sup> und seinen Schülern untersucht. Auch sie kommen zu dem Resultat, daß wohl charakterisierte Additionsprodukte zwischen diesen Verbindungen existieren. Wenn R. Höber<sup>4)</sup> in einer seiner letzten Arbeiten über die Beeinflussung der elektrischen Kräfte von Eiweißketten durch Neutralsalze „nicht zu definierende Restaffinitäten zwischen den unlöslichen Eiweißkörpern und den Ionen“ annimmt, so kann auch dieser Anspruch für die Existenz von Salzverbindungen der Eiweißkörper ins Feld geführt werden.

Die von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern an Aminosäuren und Polypeptiden durchgeführten Modellversuche, welche zur Auffindung chemisch-

<sup>1)</sup> Durch große Neutralsalzmengen kommen auch die Globuline zur Abscheidung.

<sup>2)</sup> A. Kossel, H. 3, 58 [1879]. <sup>3)</sup> Siehe z. B. W. Pauly u. M. Schön: Ueber Salzeiweißverbindungen mit Zinkchlorid, Bioch. Z. 153, 253 [1924]. <sup>4)</sup> R. Höber, Ph. Ch. 110, 146 [1925].

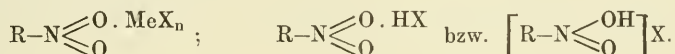
einheitlicher Neutralsalzverbindungen geführt haben, die im Gleichgewicht mit den Komponenten und Komplexionen auch in wäßriger Lösung existieren, bestätigen die bisher an Eiweißkörpern gewonnenen Resultate und geben ihnen eine starke Stütze.

Wir können es nunmehr als ganz sicher ansehen, daß die Kossel-schen Alkoholfällungen chemische Verbindungen zwischen Eiweißkörper und Salz enthalten, daß die Löslichkeit von Globulinen in wäßrigen Salzlösungen auf der Bildung leicht löslicher Globulin-Salz-Verbindungen beruht, und daß in den Pflanzensäften, in der Blutflüssigkeit<sup>1)</sup> und in sonstigen physiologischen Säften Eiweiß-Salzverbindungen enthalten sind und dort eine wichtige physiologische Rolle spielen.

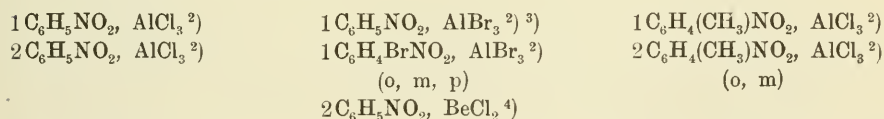
## 6. Affinitätsabsättigung am Sauerstoff, VI. Teil.

### Verbindungen der Nitrokörper.

Die Nitrokörper gleichen in ihren Additionsreaktionen so sehr den Aldehyden und Ketonen, daß man den Additionsprodukten beider Verbindungsreihen analoge Konstitutionsformeln zuschreiben muß; man wird also in den Molekülverbindungen der Nitrokörper die Addenden (Salz- und Säuremoleküle) an ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe binden, entsprechend den Formeln:



Von Metallsalzverbindungen der Nitrokörper haben sich bisher die Verbindungen:



in kristallisierter Form isolieren lassen. Ihnen schließt sich das Sulfat des Nitrobenzols  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{ H}_2\text{SO}_4^{5)}$  an.

Führt man in das Nitrobenzol in Ortho- oder Parastellung die Reste  $\text{OCH}_3$  und  $\text{SCH}_3$  ein, so kommt man zu Verbindungen, die, ähnlich wie methoxylierte Ketone, in Eisessig- oder Alkohollösung mit konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure charakteristische Farbvertiefungen geben<sup>6)</sup>.

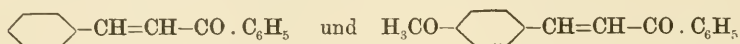
Solche Halochromieerscheinungen zeigen auch sehr schön die un-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu W. M. Bayliß, C. 1922, III, 580. <sup>2)</sup> B. Menshutkin, C. 1910, I, 167. <sup>3)</sup> J. Kablukow u. A. Ssachanow, C. 1910, I, 912. <sup>4)</sup> R. Fricke u. L. Havestadt, Z. a. Ch. 146, 121 [1925]. <sup>5)</sup> E. Cherbuliez, Helv. chim. Act. 6, 281 [1923]. <sup>6)</sup> K. Brand u. O. Stallmann, J. pr. (2) 109, 3 [1925].

gesättigten Nitrokörper, wie  $\omega$ -Nitrostyrol und besonders p-Methoxy- $\omega$ -nitrostyrol<sup>1)</sup>:



die in ihrer Konstitution sehr nahe den Chalkonen:

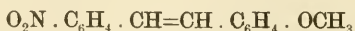


stehen, für die ja die Bildung farbiger Metallsalz- und Säureverbindungen sehr charakteristisch ist.

In der folgenden Tabelle sind außer den beiden Nitrostyrolen auch noch die einfachen Nitrokörper: Nitrobenzol, m-Dinitrobenzol und s-Trinitrobenzol enthalten; diese geben keine wesentlichen Farbvertiefungen.

0,01 g	Benzol 1 ccm	Benzol + SnCl <sub>4</sub> 1 ccm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 ccm	HClO <sub>4</sub> (70%ig) 1 ccm
Nitrobenzol	farblos	farblos	gelbstichig <sup>2)</sup>	gelbstichig <sup>2)</sup>
m-Dinitrobenzol	farblos	farblos	farblos	fast farblos
s-Trinitrobenzol	farblos	farblos	farblos	fast farblos
$\omega$ -Nitrostyrol	gelbstichig	grünstichig gelb	satt gelb	gelb
Methoxynitrostyrol	gelbstichig	orange	orangerot <sup>3)</sup>	orangerot

Den Nitrostyrolen schließen sich weitgehend die Nitrostilbene an<sup>4)</sup>. Zwar zeigen die einfacheren Nitrostilbene keine Farbreaktionen; führt man aber in diese Nitrokörper Methyle oder noch besser Methoxyle ein, so entstehen Verbindungen mit ausgeprägt halochromen Eigenschaften. Dabei ist die Tatsache von besonderem Interesse, daß von den drei isomeren p-Nitro-methoxystilbenen:



(mit verschieden gestelltem Methoxyl) die p-Verbindung die tiefsten, die m-Verbindung die wenigst tiefen Farben erzeugt, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der drei isomeren Methoxyketone

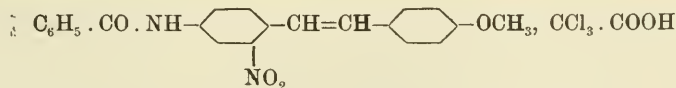


<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 412, 271 [1917]. <sup>2)</sup> Die Farbe ist unrein, also wohl durch eine Beimengung bedingt. <sup>3)</sup> Aus der frischen Lösung läßt sich durch Eingießen in kaltes Wasser unverändertes Methoxynitrostyrol gewinnen. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer, A. 412, 271 [1917].

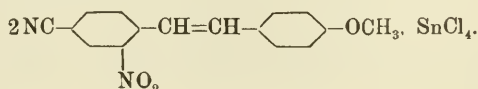
0,01 g	Benzol 2 ccm	Benzol + SnCl <sub>4</sub> 2 ccm	Trichlor- essigsäure 2 ccm
	gelbstichig	orange gelb	tiefgelb
	hellgrünstichig gelb	orange	orange gelb
	grünstichig gelb	orange	orange gelb
	grünstichig gelb	orange	orange gelb

0,01 g	Benzol 2 ccm	Essigsäure 2 ccm	Trichlor- essigsäure 2 ccm
	grünstichig gelb	tiefgrünstichig gelb	orangefarben
	fast farblos	grünstichig gelb	tiefgelb
	blaß grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelborange
	grünstichig gelb	gelb	orangerot
	grünstichig gelb	gelb	orangefarben

In fester kristallisierter Form konnten bisher nur zwei halochrome Verbindungen der Nitrokörper erhalten werden, die orangefarbene Trichloroessigsäureverbindung des 4-Benzoylamino-2-nitro-4'-methoxystilbens



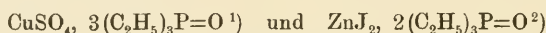
und die ebenfalls orangefarbene Zinntetrachloridverbindung des 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxystilbens



Die freien Nitromethoxystilbene haben die interessante Eigenschaft, in festem Zustand in zwei farbverschiedenen Formen aufzutreten, einer gelben und einer orangen: den orangefarbenen Additionsprodukten liegt jedesmal die gelbe Modifikation der Nitrokörper zugrunde.

Ueber die Ursache der Halochromieerscheinungen der Nitrokörper können ganz ähnliche Betrachtungen wie bei den Ketonen angestellt werden.

Anhangsweise sei hier noch auf die beiden Metallsalzverbindungen des Triäthylphosphinoxyds:

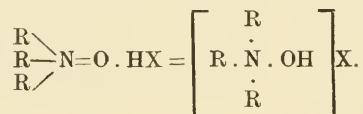


aufmerksam gemacht; in diesen Verbindungen sind die Metallsalmoleküle wahrscheinlich an den Sauerstoff des Phosphinoxydmoleküls gebunden.

Gelingt es, auch an die Trialkylaminoxide:



Metallsalze anzulagern, so sind nahe Beziehungen zwischen den Metallsalzverbindungen der Nitrokörper  $\text{R}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{MeX}_n$  und denen der Phosphinoxyde  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{MeX}_n$  hergestellt. Daß die Trialkylaminoxide Säuremoleküle addieren können, ist längst bekannt. Die Säureverbindungen der Aminoxyde sind ja nichts anderes als die hydroxylierten Ammoniumsalze:



## 7. Affinitätsabsättigung am Schwefel, Selen und Tellur.

### a) Additionsprodukte schwefelhaltiger Verbindungen.

Besonders zahlreich und gut untersucht sind die Metallsalzverbindungen der Thioäther  $\text{R}_2\text{S}$ , der Thioketone  $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{R}'$  und vor allem der Thioamide  $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ . Merkaptaanadditionsprodukte der Metallsalze sind kaum bekannt<sup>3)</sup>, im Gegensatz zu den entsprechenden Alkoholverbindungen. In der Literatur finde ich nur<sup>4)</sup>

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{SbCl}_3$      $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{TiCl}_4$  schwärzlichrot     $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{TiCl}_4$  scharlachrot  
angeführt.

Säureanlagerungen spielen bei den schwefelhaltigen organischen Verbindungen keine besondere Rolle.

Zweifellos werden in den schwefelhaltigen Komplexverbindungen die Komponenten durch Nebervalenzkräfte zusammengehalten, die zwischen dem Schwefelatom des organischen und dem Metallatom des anorganischen

<sup>1)</sup> L. Pebal, A. 120, 194 [1861].    <sup>2)</sup> A. W. Hofmann, A. Spl. 1, 11 [1861].

<sup>3)</sup> Es existieren auch nur wenige  $\text{H}_2\text{S}$ -Verbindungen von Metallsalzen.    <sup>4)</sup> E. Demarcay, J. 1873, 516; Beilst. IV. Bd. I. 342.



Bestandteils wirksam sind, ganz in Uebereinstimmung mit der Konstitution der sauerstoffhaltigen Molekülverbindungen.

### Verbindungen der Thioäther.

Man hat bisher die Salze von 14 Metallen mit Thioäthern vereinigen können; sie seien im folgenden aufgezählt:

einwertige Metalle:  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ;  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ;  $\text{Au}^{\text{I}}$ ;  $\text{Hg}^{\text{I}}$

zweiwertige Metalle:  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ;  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ;  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ;  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ;  $\text{Au}^{\text{II}}$ ;  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ;  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ;  $\text{Hg}^{\text{II}}$

dreiwertige Metalle:  $\text{Al}^{\text{III}}$ ;  $\text{Au}^{\text{III}}$ ;  $\text{Bi}^{\text{III}}$

vierwertige Metalle:  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ;  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ;  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

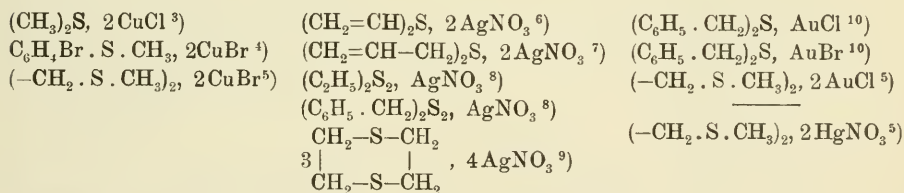
Es handelt sich also im wesentlichen um die Elemente der im periodischen System einander benachbarten Gruppen des Nickels, Kupfers und Zinks:

Ni	Cu	Zn
Pd	Ag	Cd
Pt	Au	Hg,

von denen kein einziges in obiger Zusammenstellung fehlt: die übrigen vier Elemente Al, Ti, Sn und Bi stehen isoliert da.

Von Interesse wäre die Beantwortung der Frage, ob die Tendenz der Metallsalze Thioäther anzulagern und die Stabilität der entsprechenden Metallsulfide einander parallel gehen. Im bejahenden Falle würden sich einfache Beziehungen zwischen Haupt- und Nebenvalenzkräften ergeben<sup>1)</sup>.

Von den Sulfidverbindungen der Salze des einwertigen Kupfers, einwertigen Silbers, einwertigen Golds und einwertigen Quecksilbers seien hier erwähnt<sup>2)</sup>:



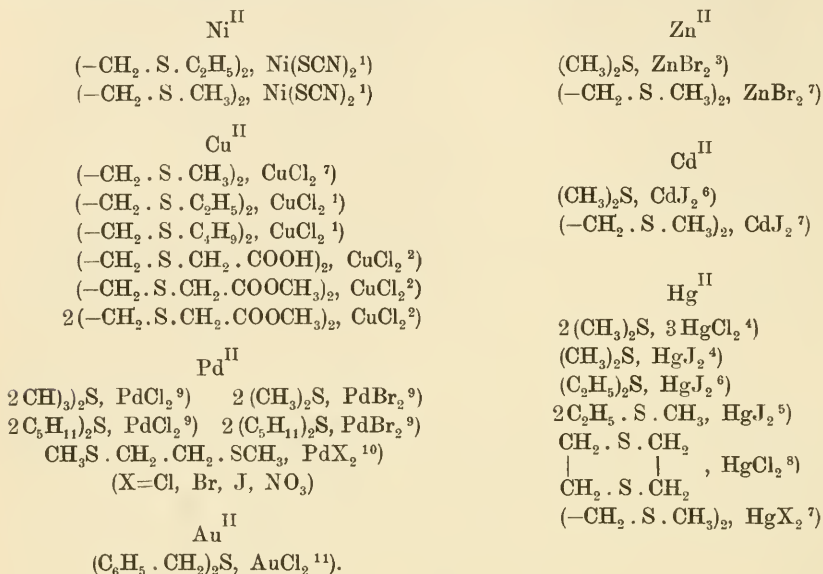
<sup>1)</sup> G. Th. Morgan u. W. Ledbury bejahen diesen Parallelismus; C. 1923, III, 225.

<sup>2)</sup> Hingewiesen sei hier noch auf die von L. R a m b e r g, Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. (Lund) N. F. 19, Nr. 2 [1908] beschriebenen Verbindungen der Aethylthioglykolsäure mit Kuprohalogeniden.

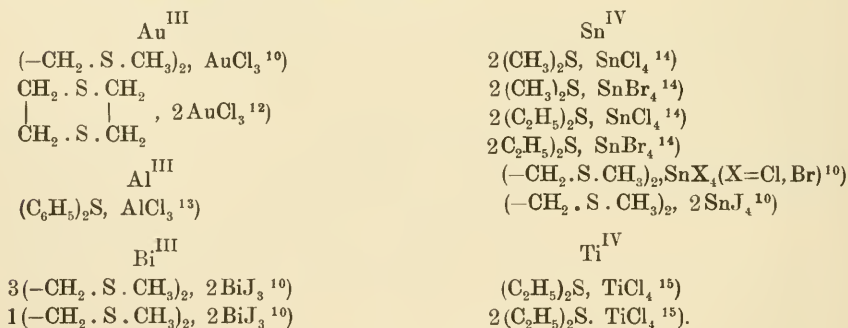
<sup>3)</sup> A. Werner u. A. Maiborn, Z. a. Ch. 15, 13 [1897]. <sup>4)</sup> K. Brand u. O. Stallmann, J. pr. (2) 107, 361 [1924].

<sup>5)</sup> L. Tschugajeff u. S. Iljin, Z. a. Ch. 135, 143 [1924]. <sup>6)</sup> F. W. Semmler, A. 241, 142 [1887]. <sup>7)</sup> Beilst. Aufl. IV, Bd. I, 435. <sup>8)</sup> Th. Sl. Price u. D. F. Twiss, C. 1907, I, 331. <sup>9)</sup> A. Husemann, A. 126, 286 [1863]. <sup>10)</sup> F. Herrmann, B. 38, 2813 [1905]; G. McPhail Smith, C. 1923, I, 55.

Diesen Verbindungen schließen sich eine Reihe von Additionsprodukten der Salze zweiwertiger Metalle an. Sehen wir zunächst von den Verbindungen des Platins ab, die wegen ihrer großen Zahl und ihrer konstitutionellen Eigentümlichkeiten gesondert besprochen werden sollen, so sind folgende Additionsverbindungen von Interesse:

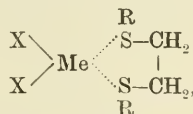


Einige Verbindungen von Sulfiden mit Salzen höherwertiger Metalle mögen die Zusammenstellung beschließen:

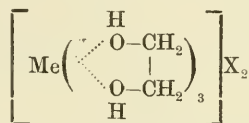


<sup>1)</sup> L. Tschugajeff, B. 41, 2222 [1908]. <sup>2)</sup> A. Tiberg, B. 49, 2029 [1916].  
<sup>3)</sup> G. Patein, Bl. (3), 3, 168 [1890]; C. 1890, I, 639. <sup>4)</sup> Beilst., Aufl. IV, Bd. I, 289. <sup>5)</sup> E. Linnemann, A. 120, 64 [1861]. <sup>6)</sup> <sup>7)</sup> <sup>8)</sup> siehe vorhergehende Seite Fußnoten <sup>3)</sup> <sup>5)</sup> <sup>9)</sup>. <sup>9)</sup> E. Ardell, Z. a. Ch. 14, 143 [1897]. <sup>10)</sup> L. Tschugajeff u. S. Iljin, Z. a. Ch. 135, 143 [1924]. <sup>11)</sup> F. Herrmann, B. 38, 2813 [1905]; G. Mc Phail Smith, C. 1923, I, 55. <sup>12)</sup> A. Husemann, A. 126, 286 [1863].  
<sup>13)</sup> J. Böeseken, C. 1905, II, 228. <sup>14)</sup> A. Werner u. P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 17, 101 [1898]. <sup>15)</sup> E. Demarçay, Bl. (2), 20, 132 [1873]; J. 1873, 516.

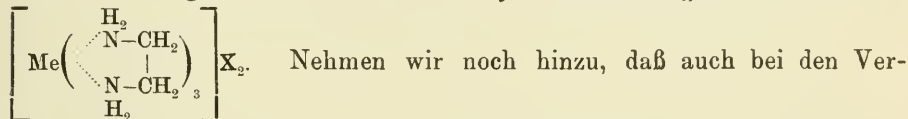
Eine besondere Erwähnung verdienen die Molekülverbindungen der Disulfide  $\text{RS} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{SR}$ . Tschugajeff konnte zeigen, daß solche Disulfide dann besonders leicht Kupferchlorid und Nickelrhodanid addieren, wenn  $n$  gleich 2 ist, wenn sich also, entsprechend der Formel:



heterozyklische Fünfringe bilden können <sup>1)</sup>. Diese Tatsache erinnert lebhaft an die leichte Entstehung der Grünschen Metallsalzglykolate:



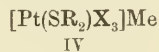
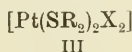
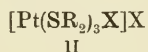
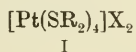
und an die große Stabilität der äthylendiaminhaltigen Metallalksalze



Nehmen wir noch hinzu, daß auch bei den Verbindungen erster Ordnung Fünfringsysteme besonders bevorzugt sind, so erkennen wir, daß Hauptvalenz- und Nebenvalenzbindungen weitgehend übereinstimmen.

Die oben angeführten Dialkylsulfidverbindungen der Zinntetrahalogenide:  $\text{SnCl}_4$ ,  $2\text{R}_2\text{S}$  und  $\text{SnBr}_4$ ,  $2\text{R}_2\text{S}$  sind, in Analogie mit den ganz entsprechend zusammengesetzten Aetheraten und Alkoholverbindungen  $\text{SnX}_4$ ,  $2\text{R}_2\text{O}$  und  $\text{SnX}_4$ ,  $2\text{ROH}$ , als reine Anlagerungsverbindungen der Formel  $[\text{X}_4\text{Sn}(\cdots\text{SR}_2)_2]$  aufzufassen (Zinn: Koordinationszahl = 6). Von diesen „Thioätheraten“ sind die  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen farblos, die  $\text{SnBr}_4$ -Verbindungen aber, obwohl auch ihre Komponenten farblos sind, schön gelb gefärbt; die Ursache dieser Färbung ist noch nicht mit Sicherheit erkannt.

Von den vier theoretisch möglichen Salzreihen sulfidhaltiger Platosalze:

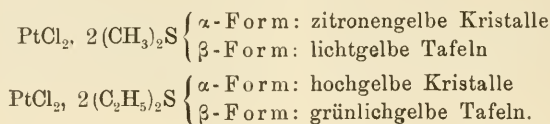


haben sich bisher I und III realisieren lassen.

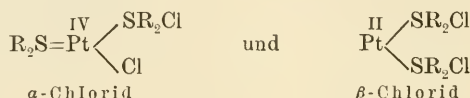
Die Verbindungen  $\text{PtX}_2$ ,  $2\text{R}_2\text{S}$ , deren Kenntnis wir vor allem Blomstrand<sup>2)</sup>, Klason<sup>3)</sup> und Tschugajeff<sup>4)</sup> verdanken, existieren im

<sup>1)</sup> Ueber die Bildungswärmen solcher Verbindungen ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Sn}$ ) siehe G. T. Morgan, S. R. Carter u. W. F. Harrison, C. 1926, I, 342. <sup>2)</sup> C. W. Blomstrand, J. pr. [2] 27, 190 [1883]; 38, 352 [1888], mit C. Rudelius, ebenda 497. <sup>3)</sup> P. Klason, J. pr. [2] 67, 1 [1903], mit J. Wanselin, ebenda 41; P. Klason, B. 28, 1493 [1895]. <sup>4)</sup> L. Tschugajeff u. W. Subbotin, B. 43, 1200 [1910]; L. Tschugajeff u. O. Fraenkel, C. r. 154, 33 [1912]; C. 1912, I, 643.

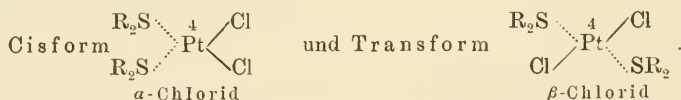
allgemeinen in zwei monomolekularen isomeren Formen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form), die beide in organischen Flüssigkeiten löslich sind:



Im Gegensatz zu Klason, der als Anhänger der klassischen Valenzlehre den Isomeren die Formeln:



zuerteilt, faßt Werner<sup>1)</sup> die beiden Formen, entsprechend seiner Koordinationslehre, als stereoisomer auf:

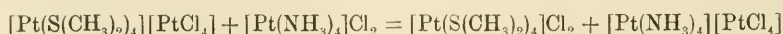


Für die Wernersche Auffassung spricht nach Tschugajeff die Tatsache,

daß die monomere Verbindung mit 1,2-Dithioglykoläther:  $\begin{array}{c} \text{X} \cdots \text{Pt} \begin{array}{l} \swarrow \text{S-CH}_2 \\ \searrow \text{S-CH}_2 \\ \text{R} \end{array} \\ \text{X} \cdots \end{array}$

bedingt durch den Ringschluß, nur in einer einzigen Form (Cisform) existiert. Die Verteilung der Konfigurationsformeln auf die beiden Isomeren ist nicht ganz sicher. Da sich bei denjenigen cis-trans-isomeren Platinsalzen, die eine strenge Konfigurationsbestimmung erlauben, die Cisform immer als die tiefer farbige herausgestellt hat, so wollen wir auch im vorliegenden Falle die tiefer farbige  $\alpha$ -Form zu den cis-, die weniger tieffarbige  $\beta$ -Form zu den trans-Verbindungen rechnen.

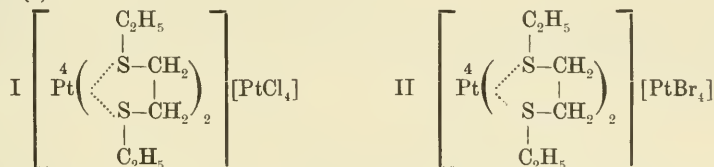
In einer Reihe von Fällen treten die Verbindungen  $\text{PtCl}_2, 2\text{R}_2\text{S}$  noch in einer dritten, unlöslichen Form von rötlicher Farbe auf ( $\gamma$ -Form). Schon Blomstrand und Klason hatten für sie die bimolekulare Formel  $[\text{Pt}(\text{SR}_2)_4][\text{PtCl}_4]$ , nach der eine Vereinigung des komplexen negativen Ions  $[\text{PtCl}_4]^{II}$  mit dem komplexen positiven Ion  $[\text{Pt}(\text{SR}_2)_4]^{II}$  vorliegt, in Betracht gezogen, aber wieder verworfen. Die Richtigkeit dieser Formulierung auf analytischem wie synthetischem Wege exakt bewiesen zu haben, ist das Verdienst von Tschugajeff und seinen Mitarbeitern. Es gelang ihnen bei der  $\gamma$ -Form des Salzes  $\text{PtCl}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$  die Abbau-reaktion:



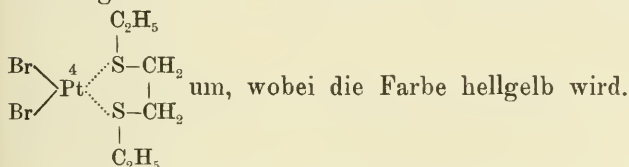
<sup>1)</sup> A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie S. 340 ff.

zu verwirklichen, und von den Abbauprodukten wenigstens das Magnusche Salz  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  in reiner Form zu isolieren. Dann konnten

sie aus  $\left[ \text{Pt} \left( \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2 \right] \text{Cl}_2$  und  $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$  durch einfachen doppelten Umsatz ein typisches rotes  $\gamma$ -Salz darstellen, dem nach dieser Synthese die Formel (I)

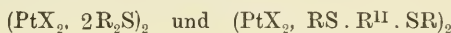


zukommen muß; auch das entsprechende graustichig gefärbte Bromid ließ sich leicht synthetisch aufbauen (Formel II). Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  lagert sich dieses Produkt in die monomolekulare Verbindung

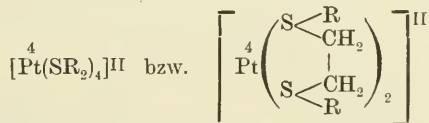


Zusammenfassend konstatieren Tschugajeff und Fraenkel<sup>1)</sup>, daß die Beständigkeit der  $\gamma$ -Formen sinkt, wenn man von einem Disulfid zu einem Monosulfid, vom Chlorid zum Bromid übergeht; entsprechende Jodide existieren überhaupt nicht. Besonders stabil sind die  $\gamma$ -Formen bei den Nitriten; sie wurden von Tschugajeff und Chlopin<sup>2)</sup> näher untersucht.

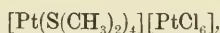
In den Verbindungen ( $\gamma$ -Formen)



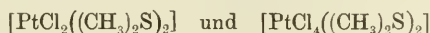
liegen nach alledem Halogenoplateate der komplexen Radikale



vor. Tschugajeff und seinen Mitarbeitern ist es nun gelungen, noch weitere Salze dieser zweiwertigen Platin-Thioäther-Radikale darzustellen, so das Hexachloroplateat



welches beim Erwärmen in die Verbindungen

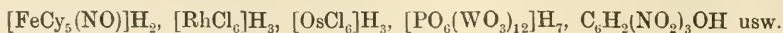


<sup>1)</sup> L. Tschugajeff u. D. Fraenkel, C. r. **154**, 33 [1912]; C. **1912**, I, 643.

<sup>2)</sup> L. Tschugajeff u. W. Chlopin, Z. a. Ch. **82**, 401 [1913].

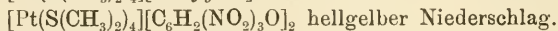
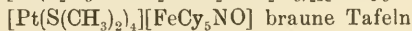


zerfällt; dann eine Reihe von Salzen, die sich von den komplexen Säuren:



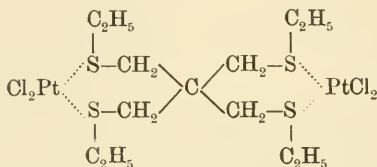
ableiten.

Beispiele:



Die einfachen Salze der Reihe, wie die Chloride und Bromide, sind so leicht zersetzlich, daß sie sich nicht in festem Zustand isolieren lassen.

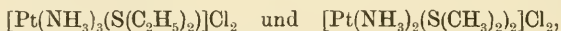
Aus einer weiteren Arbeit von Tschugajeff<sup>1)</sup> über Platosalzverbindungen organischer Sulfide sei hier noch die recht interessante „Spiranverbindung“:



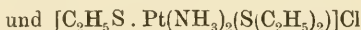
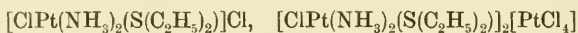
erwähnt, die sich in ihrem Aufbau ganz den cis-Formen der Verbindungen  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$  anschließt.

Zu erwähnen wären ferner einige von Klason<sup>2)</sup> beschriebene Uebergangsglieder zwischen den Sulfidadditionsprodukten und den Metallammoniaksalzen, die aufs schönste die konstitutionelle Analogie beider Verbindungsreihen zeigen.

Den Tetramminplatosalzen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$  schließen sich z. B. die Verbindungen:

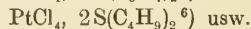
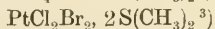
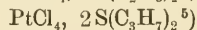
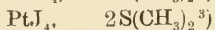
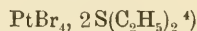
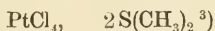


den Chlorotriamminsalzen  $[\text{ClPt}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$  die Verbindungen:



an usw.

Die bisher dargestellten Alkylsulfidverbindungen mit vierwertigem Platin sind sämtlich nach der Formel  $[\text{X}_4\text{Pt}(\text{SR}_2)_2]$  zusammengesetzt, gehören also zu den reinen Anlagerungsverbindungen:

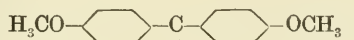


Isomerieerscheinungen sind bei ihnen noch nicht aufgefunden worden<sup>7)</sup>.

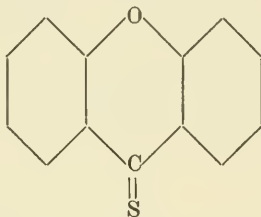
<sup>1)</sup> L. Tschugajeff u. S. Iljin, Z. a. Ch. **135**, 143 [1924]. <sup>2)</sup> P. Klason, J. pr. (2), **67**, I, 41 [1903]; B. **28**, 1493 [1895]. <sup>3)</sup> W. Blomstrand u. C. Enebuske, J. pr. [2] **38**, 365 [1888]. <sup>4)</sup> W. Blomstrand u. M. Weibull, J. pr. [2] **38**, 352 [1888]. <sup>5)</sup> W. Blomstrand u. C. Rudelius, J. pr. [2] **38**, 508 [1888]. <sup>6)</sup> W. Blomstrand u. Hj. Löndahl, J. pr. [2] **38**, 515 [1888]. <sup>7)</sup> L. Tschugajeff u. J. Benewolensky, Z. a. Ch. **82**, 420 [1913].

## Verbindungen der Thioketone.

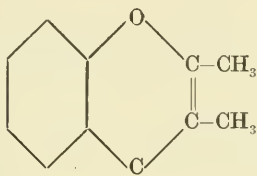
Wir kennen heute eine ganze Reihe von Salz- und Säureverbindungen der Thioketone, die sich von folgenden Grundkörpern ableiten:



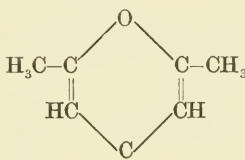
blau

(HgCl<sub>2</sub> u. HgBr<sub>2</sub>-Verb. rotgelb)<sup>1)</sup>

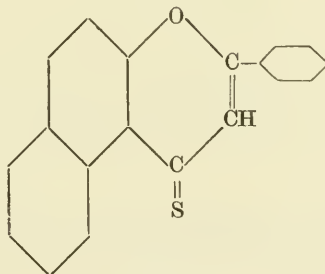
grün

(HgCl<sub>2</sub>-Verb. rotgelb)<sup>1)</sup>

rot

(HgBr<sub>2</sub>-Verb. gelbgrün)<sup>1)2)</sup>

gelborange

(HgBr<sub>2</sub>-Verb. farblos)<sup>1)</sup>

grün

(HgBr<sub>2</sub>-Verb. gelb)<sup>1)</sup>

Besonders zahlreich sind die Verbindungen des Dimethylthiochromons, die hier zusammengestellt seien<sup>2)</sup>:

(Dimethylthiochromon = D)

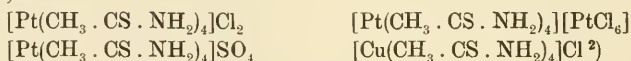
D, CuCl graphitähnliche Masse

D, AuCl<sub>3</sub> fast schwarzer Nd.D, HgCl<sub>2</sub> grüne Körner3D, 2AuCl<sub>3</sub> hellbraun, amorph2D, HgCl<sub>2</sub> goldglänzende TafelnD, 2BiJ<sub>3</sub> karminrote NadelchenD, HgBr<sub>2</sub> gelbgrüne Verb.<sup>3)</sup>2D, PtCl<sub>4</sub> schwarzbraune Kristalle.D, [FeCl<sub>4</sub>]H hellgrüne Kristallmasse2D, [UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]H<sub>2</sub> krist. rosafarbene Masse.<sup>1)</sup> A. Schönberg, B. 58, 1793 (1925).<sup>2)</sup> H. Simonis u. A. Elias, B. 49,1116 [1916]. <sup>3)</sup> A. Schönberg, B. 58, 1793 [1925].

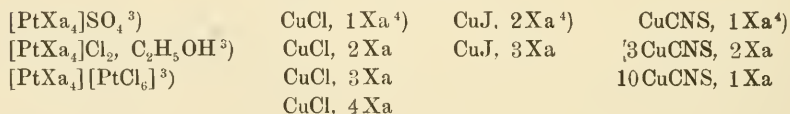
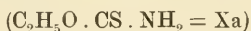
Von den übrigen Thioketonen kennen wir nur die  $\text{HgCl}_2$ - und  $\text{HgBr}_2$ -Verbindungen, die ausnahmslos auf 1 Mol. Thioketon 1 Mol. Quecksilbersalz enthalten. Besonders charakteristisch für die Quecksilbersalzverbindungen ist ihre wenig tiefe Farbe (siehe weiter oben), so daß also die Anlagerung eines Quecksilbersalzes an ein Thioketon mit einer starken Farberhöhung verknüpft ist. Es liegt hier ein auffälliger Gegensatz zwischen dem Verhalten der gewöhnlichen Ketone und dem der Thioketone vor, der noch der Aufklärung harret.

### Verbindungen der Thioamide.

Vom Thioamid der Essigsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  leiten sich die Verbindungen <sup>1)</sup>:



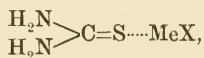
ab; ihnen schließen sich die Xanthogenamidverbindungen:



an.

Von besonderem Interesse aber sind die Verbindungen des Thioharnstoffs und seiner Alkylderivate. Schon der Entdecker des Thioharnstoffs, Reynolds <sup>5)</sup> wies auf die Fähigkeit dieser Substanz Metallsalze anzulagern hin.

Aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Thioharnstoffplatosalze und der Thioharnstoffkuprosalze (siehe unten) geht unzweifelhaft hervor, daß Thioharnstoff koordinativ einwertig ist, also im allgemeinen nur eine Nebenvalenzkraft betätigt. Diese Nebenvalenzkraft geht vom Schwefelatom des Thioharnstoffmoleküls und nicht von einem seiner Stickstoffatome aus:



denn nur unter dieser Voraussetzung lassen sich Harnstoff- und Thioharnstoffmetallsalze übereinstimmend formulieren, da für die ersteren die Konstitutionsformel  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} > \text{C} = \text{O} \cdots \text{MeX}$  feststeht. Auch konnten Lecher und

<sup>1)</sup> N. Kurnakow, J. pr. [2] **51**, 246 [1895].

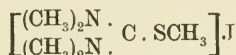
<sup>2)</sup> N. Kurnakow, B. (R) **27**, 46 [1894].

<sup>3)</sup> N. Kurnakow, J. pr. [2] **51**, 250 [1895]; C. **1894**, I, 460.

<sup>4)</sup> H. Debus, A. **82**, 262 ff. [1852].

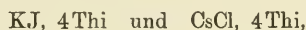
<sup>5)</sup> J. E. Reynolds, A. **150**, 232 [1869].

Heuck<sup>1)</sup> zeigen, daß sich bei der Anlagerung von  $\text{CH}_3\text{J}$  an Tetramethylthioharnstoff die Methylgruppe an das Schwefelatom und nicht an den Stickstoff bindet, indem so das Thiouroniumsalz:

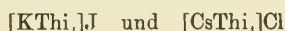


entsteht.

Daß Alkalisalze Thioharnstoff addieren können, wissen wir aus einer Untersuchung von Rosenheim<sup>2)</sup>. Er beschreibt die beiden Verbindungen:

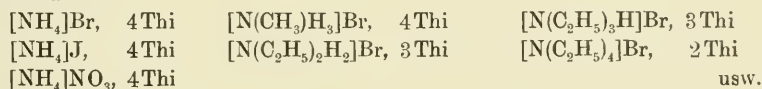


die wohl als Einlagerungsverbindungen der Formeln:



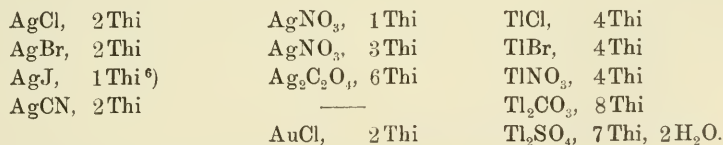
aufzufassen sind.

Den Rosenheimschen Salzen schließen sich die Ammoniumsalzverbindungen<sup>3)</sup>:



an, die deshalb besonderes Interesse bieten, weil in ihnen Atomgruppen die Rolle von Koordinationszentren spielen. Ebenso wie in den Alkalisalzverbindungen die Thioharnstoffmoleküle um die Alkalimetallatome gruppiert sind, so sind in den Ammoniumsalzverbindungen die Thioharnstoffmoleküle um die Ammoniumradikale gelagert. Wie groß die maximale Koordinationszahl der Ammoniumradikale ist, läßt sich aus den bisher dargestellten Verbindungen noch nicht mit Sicherheit ersehen, vielleicht ist sie gleich vier.

Verwandt mit diesen Additionsprodukten der Alkali- und Ammoniumsalze sind die Silber-<sup>4)</sup>, Gold-<sup>4)</sup> und Thalliumverbindungen<sup>5)</sup>:



Ferner gehören hierher die zahlreichen Thioharnstoffverbindungen des

<sup>1)</sup> H. Lecher u. C. Heuck, A. 438, 169 [1924].

<sup>2)</sup> A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, Z. a. Ch. 34, 73 [1903].

<sup>3)</sup> J. E. Reynolds, Soc. 53, 858 [1888]; C. 1888, II, 1607; Soc. 59, 385 [1891]; C. 1891, II, 22, 59; J. E. Reynolds u. E. A. Werner, Soc. 83, 6 [1903]; C. 1903, I, 77, 447; G. Carrara, G. [1] 22, 343 [1892]; C. 1892, II, 39.

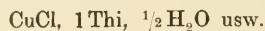
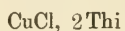
<sup>4)</sup> Beilst. IV, Bd. III, 187; N. Kurnakow, B. 24, 3956 [1891].

<sup>5)</sup> A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, Z. a. Ch. 34, 72 [1903].

<sup>6)</sup> B. Rathke, B. 17, 303 [1884].

einwertigen Kupfers, deren vollständige Konstitutionsaufklärung wir den Untersuchungen Kohlschütters<sup>1)</sup> verdanken.

Nach Kohlschütter ist Kupfer in den Kuprothioharnstoffsalzen koordinativ dreiwertig, so daß ein Kuprosalz im Maximum drei Moleküle Thioharnstoff aufnimmt. Man kennt aber auch Verbindungen mit zwei und mit einem Molekül Thioharnstoff, z. B.:

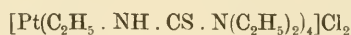
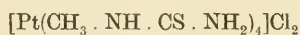


Das in den Grenzverbindungen  $[\text{CuThi}_3]\text{X}$ , z. B. in den Salzen  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  und  $[\text{CuThi}_3]\text{NO}_3$ , vorhandene komplexe Radikal  $[\text{CuThi}_3]^+$  konnte durch Molekulargewichtsbestimmungen, Leitfähigkeitsmessungen, Ueberführungsversuche und doppelte Umsatzreaktionen einwandfrei nachgewiesen werden. In den wäßrigen Lösungen der Trithioharnstoffsalze findet allmählich, bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand, Ersatz eines Thioharnstoffmoleküls durch ein Wassermolekül statt, so daß Verbindungen der Formel  $[\text{CuThi}_2(\text{OH}_2)]\text{X}$  entstehen; solche lassen sich auch in festem Zustand isolieren.

Das wasserfreie Chlorid  $\text{CuCl}, 2\text{Thi}$  ist nach Kohlschütter als reine Anlagerungsverbindung ohne ionogenen Rest  $[\text{CuTh}_2\text{Cl}]$  aufzufassen; über die Konstitution der Verbindung  $\text{CuCl}, 1\text{Thi}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  läßt sich noch nichts Bestimmtes aussagen. Möglicherweise liegt ein Salz der Formel  $[\text{CuThi}(\text{OH}_2)][\text{CuThiCl}_2]$  oder  $[\text{CuThi}_2(\text{OH}_2)][\text{CuCl}_2]$  vor.

Die Thioharnstoffverbindungen der Salze zweiwertiger und dreiwertiger Metalle bieten mit Ausnahme der Verbindungen des zweiwertigen Platins und zweiwertigen Quecksilbers weniger Interesse.

Die Thioharnstoffplatosalze<sup>2)</sup> besitzen die allgemeine Formel  $[\text{PtThi}_4]\text{X}_2$  mit koordinativ vierwertigem Platin; sie schließen sich ganz den entsprechenden Verbindungen des Thioazetamids und des Xanthogenamids an. Man kennt das Chlorid, Bromid, Nitrat, Rhodanid, Pikrat usw. der Reihe. Analoge Verbindungen substituierter Thioharnstoffe sind ebenfalls bekannt<sup>3)</sup>:



usw.

Quecksilberchlorid gibt eine Verbindung mit 4 und eine solche mit 2 Molekülen Thioharnstoff. Die Tetrathioharnstoffverbindung verhält sich, entsprechend der Formel  $[\text{HgThi}_4]\text{Cl}_2$ , als normales dreiiioniges Salz

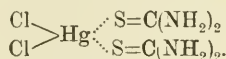
<sup>1)</sup> V. Kohlschütter u. C. Brittlebank, A. **349**, 232 [1906]; siehe auch A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, Z. a. Ch. **34**, 62 [1903].

<sup>2)</sup> N. Kurnakow, J. pr. [2] **50**, 483 [1894]; W. J. Sell u. T. H. Easterfield, Chem. N. **68**, 223 [1893]; C. **1893**, II, 1088.

<sup>3)</sup> N. Kurnakow, J. pr. [2] **50**, 498 [1894].



mit großem elektrolytischem Leitvermögen. Die Verbindung  $[\text{HgThi}_2\text{Cl}_2]$  ist ein Nichtelektrolyt<sup>1)</sup>, besitzt also die Formel:



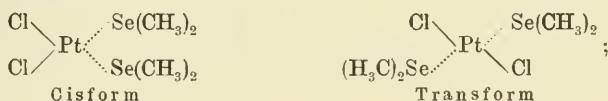
Von den übrigen Thioharnstoffverbindungen seien noch folgende aufgezählt<sup>2)</sup>:

$[\text{PdThi}_4]\text{Cl}_2$ <sup>3)</sup>	$\text{HgCl}_2$ , 2 Thi <sup>8)</sup>	$\text{ZnCl}_2$ , 2 Thi <sup>6)</sup>	2 Thi, $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ <sup>10)</sup>
$[\text{PdThi}_4]\text{SO}_4$ <sup>3)</sup>	$\text{HgCl}_2$ , 4 Thi <sup>8)</sup>	$\text{CdSO}_4$ , 2 Thi <sup>6)</sup>	2 Thi, $\text{HPtCl}_3$ <sup>11)</sup>
$[\text{OsThi}_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>4)</sup>	$\text{HgJ}_2$ , 1 Thi <sup>6)</sup>	$\text{SnCl}_2$ , 2 Thi <sup>6)</sup>	
$[\text{CrCl}_3\text{Thi}_3]$ <sup>5)</sup>	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , 1 Thi <sup>9)</sup>	$\text{PbCl}_2$ , 2 Thi <sup>7)</sup>	$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ , 4 Thi <sup>7)</sup> .

## b) Additionsprodukte selen- und tellurhaltiger Verbindungen.

Die Dialkylselenide  $\text{R}_2\text{Se}$  gleichen in ihrem Verhalten gegen Platinsalze so weitgehend den Dialkylsulfiden  $\text{R}_2\text{S}$ , daß entsprechende Additionsprodukte gleiche Isomerieerscheinungen zeigen<sup>12)</sup>.

So tritt die Verbindung  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Se}(\text{CH}_3)_2$  in drei isomeren Formen auf, zwei monomolekularen und einer dimolekularen. Die beiden monomolekularen Formen, von denen die  $\alpha$ -Form orangefarbene Tafeln, die  $\beta$ -Form aber ein mikrokristallinisches, schwefelgelbes Pulver bildet, sind stereoisomer zueinander:



die  $\gamma$ -Form entspricht der Formel  $[\text{Pt}(\text{Se}(\text{CH}_3)_2)_4][\text{PtCl}_4]$ , ist also als Vereinigung eines komplexen positiven mit einem komplexen negativen Radikal zu betrachten; sie ist sehr unbeständig und geht leicht in die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form über.

Diäthylselenid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ , Diphenylselenid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$  und das Selenid  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  geben ganz ähnliche Additionsprodukte.

<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. V. J. Meyer, Z. a. Ch. **49**, 14 [1906].

<sup>2)</sup> Siehe auch die Angaben in Beilst. IV, Bd. III, 184 ff.

<sup>3)</sup> N. Kurnakow, J. pr. [2] **50**, 496 [1894].

<sup>4)</sup> L. Tschugajeff, C. **1919**, I, 717.

<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, B. **36**, 1928 [1903].

<sup>6)</sup> R. Maly, B. **9**, 172 [1876].

<sup>7)</sup> A. Claus, A. **179**, 132 [1875].

<sup>8)</sup> A. Claus, B. **9**, 226 [1876].

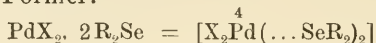
<sup>9)</sup> M. Nencki, B. **6**, 598 [1873].

<sup>10)</sup> G. Prätorius-Seidler, J. pr. [2] **21**, 143 [1880].

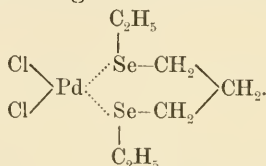
<sup>11)</sup> B. Rathke, B. **17**, 307 [1884].

<sup>12)</sup> E. Fritzmann, Z. a. Ch. **73**, 239 [1912]; siehe auch J. Petrén, Z. a. Ch. **20**, 62 [1899] und L. Tschugajeff u. W. Chlopin, Z. a. Ch. **86**, 241 [1914].

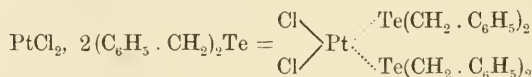
Bei den Verbindungen der organischen Selenide mit Palladiumsalzen treten weder Isomerie- noch Polymerieerscheinungen auf, wohl bedingt durch ihre geringe Stabilität. Fritzmann<sup>1)</sup> beschreibt eine ganze Reihe hierher gehöriger, orangefarbener Verbindungen, die sämtlich der allgemeinen Formel:



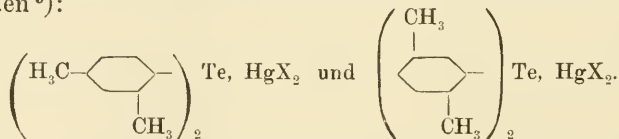
entsprechen; X kann hier gleich Cl, Br und J sein, R gleich  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  usw. Das Diselenid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SeC}_2\text{H}_5$  addiert ebenfalls  $\text{PdCl}_2$ ; es entsteht die ganz normalzusammengesetzte Verbindung:



Fritzmann<sup>2)</sup> hat auch die Additionsfähigkeit des Dibenzyltellurids untersucht. Es ließ sich die orangefarbene Verbindung:



darstellen. Zu den tellurhaltigen Molekülverbindungen gehören noch die folgenden<sup>3)</sup>:



Wir haben es auch hier mit reinen Anlagerungsverbindungen zu tun (Quecksilber: Koordinationszahl 3).

## 8. Affinitätsabsättigung am Halogen.

Es sollen hier vor allem die durch ihre tiefen Farben bemerkenswerten Salz- und Säureverbindungen des Triphenylmethylchlorids und seiner Verwandten besprochen werden. Die Molekülverbindungen der aliphatischen Halogenide sind nur in geringer Zahl bekannt und wenig untersucht; es genügt daher eine kurze Aufzählung.

### a) Verbindungen aliphatischer Halogenide.

Hingewiesen sei zunächst auf die eigenartig zusammengesetzten Aluminiumsalzverbindungen von Konowalow<sup>4)</sup> und Plotnikow<sup>5)</sup>:

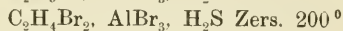
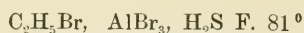
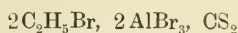
<sup>1)</sup> E. Fritzmann, Z. a. Ch. **133**, 119 [1924].

<sup>2)</sup> E. Fritzmann, Z. a. Ch. **133**, 126 [1924].

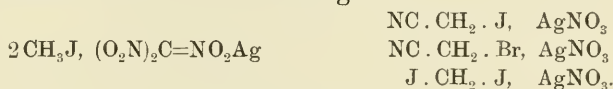
<sup>3)</sup> K. Lederer, B. **49**, 334 [1916].

<sup>4)</sup> M. J. Konowalow, C. **1898**, II, 361.

<sup>5)</sup> W. A. Plotnikow, C. **1903**, I, 19; **1913**, II, 2094.

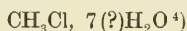


und die von Hantzsch und Caldwell<sup>1)</sup>, sowie Scholl und Steinkopf<sup>2)</sup> studierten Silbersalzverbindungen:

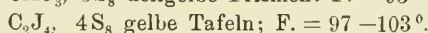
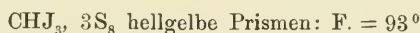


Bei der Besprechung des Mechanismus chemischer Reaktionen werden wir auf diese Additionsprodukte noch einmal zurückkommen<sup>3)</sup>.

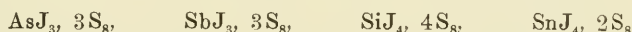
Von Interesse wären dann noch das Hydrat des Methylchlorids:



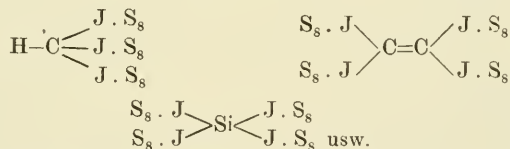
und die Schwefelverbindungen<sup>5)</sup>:



Ueber die Konstitution der letzteren sind wir heute, dank einer Arbeit von H. Rheinboldt<sup>6)</sup>, recht gut orientiert. Den beiden Verbindungen  $\text{CHJ}_3$ ,  $3\text{S}_8$  und  $\text{C}_2\text{J}_4$ ,  $4\text{S}_8$  stellen sich ganz die rein anorganischen Verbindungen:



an die Seite. Mit Ausnahme der Zinnverbindung enthalten sie auf je ein Jodatom je ein Schwefelmolekül  $\text{S}_8$ , so daß wir, entsprechend einer schon von Auger geäußerten Ansicht, Affinitätsabsättigung zwischen den Jodatomten und den Schwefelmolekülen  $\text{S}_8$  annehmen müssen:



## b) Verbindungen des Triphenylmethylchlorids und seiner Verwandten.

Kurz nachdem von Gomberg im Jahre 1900 das Triphenylmethyl  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  entdeckt worden war<sup>7)</sup>, teilten Norris und Sanders<sup>8)</sup> die

<sup>1)</sup> A. Hantzsch u. K. S. Caldwell, B. **39**, 2472 [1906].

<sup>2)</sup> R. Scholl u. W. Steinkopf, B. **39**, 4393 [1906].

<sup>3)</sup> Die von V. Grignard (C. r. **132**, 561 [1901] beschriebene Verbindung



ist nach H. Staudinger (Helv. chim. Acta **V**, 747 [1922] nichts anderes als  $\text{MgJ}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

<sup>4)</sup> Beilst. IV, Bd. I, 60.

<sup>5)</sup> V. Auger, C. r. **146**, 477 [1908]; C. **1908**, I, 1250; Demassieux, C. **1910**, I, 990.

<sup>6)</sup> H. Rheinboldt, Habilitationsschrift, Bonn 1924.

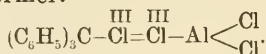
<sup>7)</sup> M. Gomberg, B. **33**, 3150 [1900].

<sup>8)</sup> J. F. Norris u. W. W. Sanders, C. **1901**, I, 463.

interessante Beobachtung mit, daß das farblose Triphenylmethylchlorid mit Aluminiumchlorid ein dunkelbraunes, gut kristallisiertes Salz der Formel:



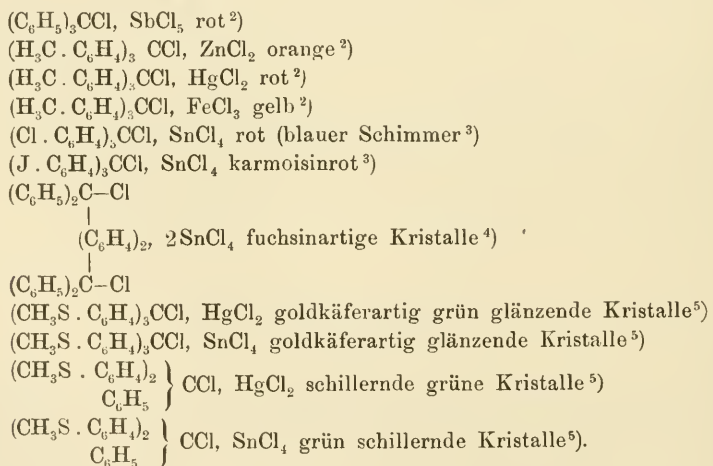
gibt. Sie nahmen an, daß diese Verbindung zu den Doppelsalzen gehört, entsprechend etwa der Formel:



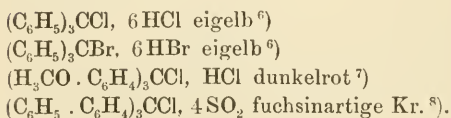
Bald darauf zeigten Kehrman und Wentzel<sup>1)</sup>, daß sich Triphenylmethylchlorid ganz allgemein mit Metallsalzen zu teilweise prächtig kristallisierten, farbigen Doppelsalzen vereinigt; sie analysierten aber nur die Zinnchloridverbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}, \text{SnCl}_4$ . Bemerkenswert ist ihre Angabe, daß sich eine Eisessiglösung des Triphenylmethylchlorids mit rauchender Salzsäure orangegelb färbt.

In der Folgezeit sind dann noch eine ganze Reihe farbiger Metallsalz-, Säure- und Halogenverbindungen der Triarylmethylhalogenide dargestellt worden, die hier übersichtlich zusammengestellt seien; sie bilden sich durch direkte Vereinigung der Komponenten:

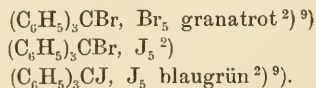
#### Salzverbindungen.



#### Säureverbindungen.



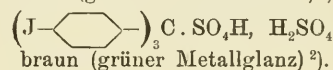
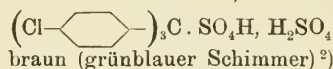
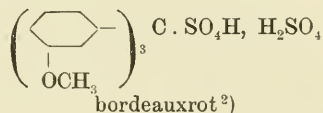
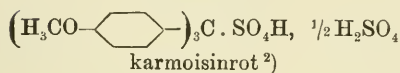
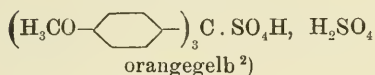
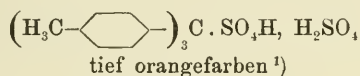
#### Halogenverbindungen.



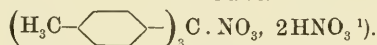
<sup>1)</sup> F. Kehrman u. F. Wentzel, B. **34**, 3818 [1901]. <sup>2)</sup> M. Gomberg, B. **35**, 1822 [1902]. <sup>3)</sup> A. Baeyer, B. **38**, 1162 [1905]. <sup>4)</sup> A. Tschitschibabin, B. **40**, 1817 [1907]. <sup>5)</sup> K. Brand u. O. Stallmann, J. pr. (2) **107**, 373 [1924]. <sup>6)</sup> Kurt H. Meyer, B. **41**, 2576 [1908]. <sup>7)</sup> M. Gomberg u. L. Cone, A. **370**, 91 [1909]. <sup>8)</sup> W. Schlenk, T. Weickel u. A. Herzenstein, A. **372**, 9, 25 [1910]. <sup>9)</sup> H. Wieland, B. **42**, 3024 [1909].

Diesen farbigen Molekülverbindungen der Triarylmethylhalogenide schließen sich noch farbige Verbindungen salzartigen Charakters an, die aus den Karbinolen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Ueberchlorsäure entstehen, also als Triarylmethylsulfate, -nitrate und -perchlorate bezeichnet werden müssen. Von diesen Triarylmethylsalzen sind die Perchlorate normal zusammengesetzt, die Sulfate und Nitrate aber durch einen Gehalt an überschüssiger Säure charakterisiert:

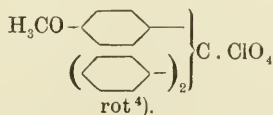
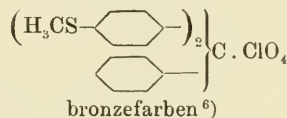
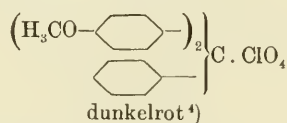
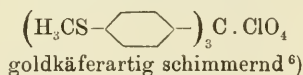
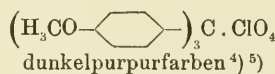
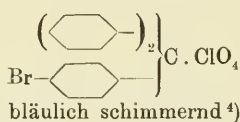
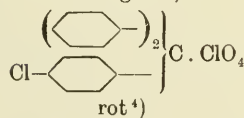
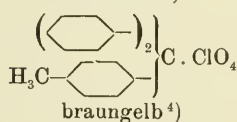
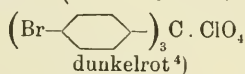
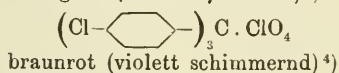
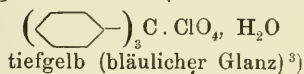
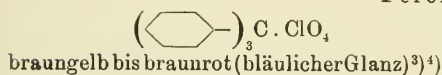
## Sulfate.



## Nitrate.



## Perchlorate.



<sup>1)</sup> J. F. Norris, C. 1908, I, 368. <sup>2)</sup> A. Baeyer, B. 38, 1161 [1905]. <sup>3)</sup> K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, B. 42, 4861 [1909]. <sup>4)</sup> M. Gomberg u. L. Cone, A. 370, 193 [1909]; das Triphenylmethylperchlorat kommt nach ihnen in zwei Formen vor. <sup>5)</sup> K. A. Hofmann, H. Kirmreuther u. A. Thal, B. 43, 185 [1910] (nach ihnen bildet dieses Perchlorat zinnoberrote Kristalle. <sup>6)</sup> K. Brand u. O. Stallmann, J. pr. [2] 107, 358 [1924].



Zunächst seien einige Angaben über die Eigenschaften der Triarylmethylhalogenide mitgeteilt. Diese an sich farblosen Verbindungen geben je nach der Natur des Lösungsmittels sowohl farblose wie farbige Lösungen; so löst sich Triphenylmethylchlorid farblos in Benzol, Aether und Pyridin, hingegen mit prachtvoll gelber Farbe in flüssigem Schwefeldioxyd. In den farbigen Lösungen der Triarylmethylhalogenide sind jedenfalls farbige Solvate enthalten; so konnte aus der  $\text{SO}_2$ -Lösung des Chlorids  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CCl}$  die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CCl} \cdot 4\text{SO}_2$  in Form fuchsinartiger, metallisch glänzender Kristalle isoliert werden<sup>1)</sup>. Besonders wichtig aber ist die Tatsache, daß die  $\text{SO}_2$ -Lösungen der Triarylmethylhalogenide starke elektrolytische Leitfähigkeit zeigen, indem die Halogenide in flüssigem Schwefeldioxyd weitgehend in die Ionen  $(\text{R}_3\text{C})^+$  und  $\text{X}^-$  gespalten sind. Es lassen sich daher die  $\text{SO}_2$ -Lösungen der Halogenide wie gewöhnliche wäßrige Salzlösungen elektrolysieren, wobei an der Kathode freies Triarylmethyl auftritt<sup>1)</sup>:



Zuerst war man der Ansicht, daß die Triarylmethylhalogenide nur in farbigen Lösungen in Ionen dissoziieren, doch fanden Hantzsch und Meyer<sup>2)</sup>, daß die farblose Lösung des Triphenylmethylbromids in Pyridin, in der die im festen Zustand isolierbare Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_5$  enthalten ist, sich ebenfalls wie eine wäßrige Salzlösung verhält.

Daß die farbigen Triarylmethylperchlorate Salznatur haben, geht sehr schön aus einer Arbeit von Hantzsch<sup>3)</sup> hervor, nach der die farbige Lösung des Triphenylmethylperchlorats in Nitromethan den elektrischen Strom ganz ausgezeichnet leitet. Die elektrische Leitfähigkeit des Perchlorats ist in diesem Medium von der gleichen Größenordnung wie die des Tetraäthylammoniumjodids, welches in Nitromethan fast ebenso stark dissoziiert ist wie in Wasser.

Ueber das Verhalten der Triarylmethylsulfate liegt eine sehr schöne Untersuchung von Conant, Small und Taylor<sup>4)</sup> vor, nach der sich in einer Eisessiglösung von Triphenylmethyl (Hexaphenyläthan) und Triphenylmethylsulfat eindeutige elektrische Potentiale festlegen lassen, welche den gewöhnlichen elektrochemischen Gesetzen gehorchen.

Aus diesen Tatsachen, die zunächst genügen mögen, müssen wir den Schluß ziehen, daß den Verbindungen der Triarylmethylreihe mit Sauerstoffsäuren Salznatur zukommt, und daß die Triarylmethylhalogenide unter bestimmten Bedingungen ebenfalls einen salzartigen Charakter be-

<sup>1)</sup> W. Schlenk, T. Weickel u. A. Herzenstein, A. **372**, 10, 11 [1910].

<sup>2)</sup> A. Hantzsch u. Kurt H. Meyer, B. **43**, 336 [1910].

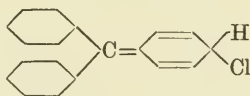
<sup>3)</sup> A. Hantzsch, B. **54**, 2573, 2613, 2620, 2627 [1921].

<sup>4)</sup> J. B. Conant, L. F. Small u. B. S. Taylor, Am. Soc. **47**, 1959 [1925].

sitzen. Die neutralen Triarylkarbinole, aus denen die Salze durch doppelten Umsatz mit Säuren entstehen, sind also die zugehörigen  $\psi$ -Basen.

Die Frage nach der Konstitution der Triarylmethylverbindungen ist seit einer Reihe von Jahren von mehreren Seiten aus experimentell und theoretisch bearbeitet worden, in der Hoffnung, eine möglichst einfache Erklärung für die Salznatur und die Farbenreaktionen dieser Verbindungen zu finden. Es handelt sich im wesentlichen darum, ob man zu ihrer Deutung chinoide Umlagerungen annehmen muß oder nicht, und ob sich für die Halogenide eine Isomerie, bzw. Tautomerie zwischen einer farblosen und einer farbigen Form — letztere wäre in den farbigen Lösungen und den farbigen Molekülverbindungen vorhanden — nachweisen läßt.

Die Annahme zweier verschiedenartiger Formen der Triarylmethylhalogenide geht auf Kehrman und Wentzel<sup>1)</sup> zurück (1901). Sie schlagen für das farbige Triphenylmethylchlorid, welches nach ihnen in den farbigen Metallsalzverbindungen des Chlorids vorhanden ist, die chinoide Formel<sup>2)</sup>:



vor, die auch geeignet sein soll, den salzartigen Charakter des Chlorids zu erklären.

Diese Umlagerungstheorie, die auch für die farbigen Sulfate, Nitrate und Perchlorate der Triarylkarbinole Gültigkeit haben müßte, hat in der Folgezeit viel Anklang gefunden (siehe z. B. die Arbeiten von Gomberg und seiner Schule).

Kurz nach dem Erscheinen der Kehrman-Wentzelschen Arbeit fanden Baeyer und Villiger<sup>3)</sup> ihr sog. Potenzengesetz auf, welches ihrer Auffassung zufolge gegen die Umlagerungstheorie spricht.

Baeyer und Villiger verglichen unter anderem die Basizitäten von p-Methoxy-, pp-Dimethoxy- und ppp-Trimethoxytriphenylkarbinol miteinander, indem sie die gefärbten Lösungen der Substanzen in Eisessig-Schwefelsäure solange mit verdünntem Alkohol versetzten, bis Entfärbung, also Hydrolyse der Sulfate in Karbinol und Schwefelsäure eingetreten war. Je mehr Alkohol zur Entfärbung verbraucht wird, um so stabiler ist nach ihnen das Sulfat, um so basischer also das Karbinol. Als Maß der Basizität wurde direkt die verbrauchte Alkoholmenge betrachtet.

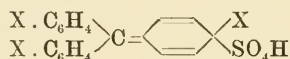
<sup>1)</sup> F. Kehrman u. F. Wentzel, B. 34, 3818 [1901].

<sup>2)</sup> Neuerdings spricht man in diesen und analogen Fällen nach einem Vorschlag von Kehrman von „chinoliden“ Formeln.

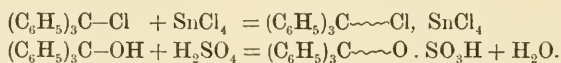
<sup>3)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. 35, 3013 [1902].

Das Resultat war, daß sich die Basizitäten von Triphenylkarbinol, p-Methoxytriphenylkarbinol, pp-Dimethoxytriphenylkarbinol und ppp-Tri-methoxytriphenylkarbinol zueinander verhalten wie 1 : 6,3 : 34,0 : 286, also fast wie  $1 : 6,5 : (6,5)^2 : (6,5)^3 = 1 : 6,5 : 42,2 : 275$ . Daraus folgt für die Konstitution der Triarylmethylsulfate, daß bei ihnen keineswegs, wie es nach Kehrman-Wentzel der Fall sein sollte, einer der drei Benzolreste eine besondere Rolle spielt; das Potenzengesetz kann nur dann gültig sein, wenn alle drei Phenyle gleichförmig wirken.

Ein weiteres Argument gegen die Umlagerungstheorie gab Baeyer<sup>1)</sup> im Jahre 1905 an. Die intensiv farbigen p-Trihalogentriphenylmethylsulfate sollten dann in Eisessiglösung mit Silberazetat Halogensilber geben, wenn ihnen, entsprechend der Theorie von Kehrman und Wentzel, die chinoide (chinolide) Formel



zukäme. Dieser Umsatz tritt aber nicht ein, so daß Baeyer die chinoide Formel ablehnt. Er ist aber mit Kehrman und Wentzel der Ansicht, daß die Triarylmethylverbindungen in zwei Zuständen existieren, einem farblosen, nicht ionisierbaren und einem farbigen, ionisierbaren. Zur Erklärung nimmt Baeyer an, daß die beiden Formen zwar gleich konstituiert seien, daß aber in der farbigen Form der negative Rest X durch eine besondere, ionisierbare Valenz, von ihm Karboniumvalenz genannt und durch einen Zickzackstrich angedeutet, an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden sei:

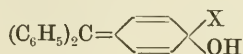


Für die chinoide Natur der farbigen Triarylmethylverbindungen trat in den folgenden Jahren vor allem Gomberg<sup>2)</sup> ein. Er studierte die Einwirkung von molekularem Silber auf halogenisierte Triphenylmethylchloride und zeigte, daß nicht nur das „Karbinol-Halogen“, sondern auch Kernhalogen herausgenommen wird. Dann fand er, daß man in p-bromierten Triphenylmethylchloriden — in Benzol- oder Schwefeldioxydlösung — das Kernhalogen mehr oder weniger weitgehend durch Silbersulfat herausnehmen kann, wobei primär farbiges, bromiertes Triphenylmethylsulfat entsteht, daß man ferner im p-Tribromtriphenylmethylchlorid dann alle drei Bromatome mit Hilfe von Chlorsilber durch Chloratome austauschen kann, wenn man flüssiges Schwefeldioxyd, in welchem sich das Chlorid farbig löst, und nicht etwa Toluol als Lösungsmittel

<sup>1)</sup> A. Baeyer, B. **38**, 569 [1905].

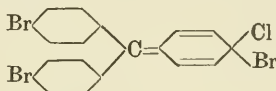
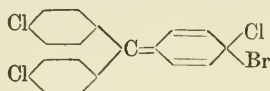
<sup>2)</sup> M. Gomberg u. L. Cone, B. **39**, 3274 [1906]; M. Gomberg, B. **40**, 1847 [1907].

nimmt. Nach Gomberg ist diese leichte Reaktionsfähigkeit des p-Halogens in farbigen Triarylmethylverbindungen nur dann zu erklären, wenn man diesen Substanzen chinoider Struktur zuerteilt, sie also als Salze der Chinokarboniumbase:



betrachtet.

Baeyer<sup>1)</sup> stimmte dieser Schlußfolgerung von Gomberg nicht zu. Nach der Umlagerungstheorie sollten das Bromid des Trichlortriphenylmethyls und das Chlorid des Tribromtriphenylmethyls in farbigem Zustand, etwa in Form der Metallsalzanlagerungen, die Formeln:



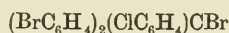
besitzen. Es müßten also ihre  $\text{FeCl}_3$ -Verbindungen bei der Zersetzung mit Wasser die gleiche Menge Chlorwasserstoff oder die gleiche Menge Bromwasserstoff geben. In Wirklichkeit aber spaltet das Chlorid ausschließlich Chlorwasserstoff und das Bromid ausschließlich Bromwasserstoff ab, eine Tatsache, die sich nach Baeyer mit der chinoiden Auffassung nicht vereinigen läßt.

Tschitschibabin<sup>2)</sup> wandte sich ebenfalls gegen die Ansichten Gombergs. Er untersuchte das Verhalten der  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen p-bromierter Triphenylmethylchloride gegen Wasser und fand, daß außer Chlorwasserstoff nicht einmal Spuren von Bromwasserstoff austreten, eine Tatsache, die sich nach seiner Ansicht mit der chinoiden Formulierung



nicht in Einklang bringen läßt. Ferner stellte er fest, daß bei der Kristallisation der bromierten Triphenylmethylchloride aus ihren farbigen Lösungen in Schwefeldioxyd (Rückbildung der farblosen Form) wieder die reinen Chloride entstehen, von denen man ausgegangen ist. Wären die Chloride in Schwefeldioxyd chinoidartig umgelagert, so sollte ein Gemisch von Chlorid und Bromid auskristallisieren.

Diesem Befund von Tschitschibabin gegenüber konstatierte Gomberg<sup>3)</sup> (1909), daß sich beim Behandeln von p-Tribromtriphenylmethylchlorid mit flüssigem Schwefeldioxyd auch das Bromid



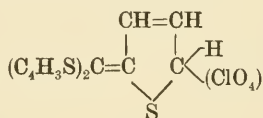
bildet, so daß er bei seiner Ansicht bleibt, daß die farbigen Triarylmethylverbindungen chinoid konstituiert sind.

<sup>1)</sup> A. Baeyer, B. **40**, 3083 [1907]. <sup>2)</sup> A. Tschitschibabin, B. **40**, 3965 [1907]. <sup>3)</sup> M. Gomberg, B. **42**, 406 [1909].



Zum entgegengesetzten Ergebnis kamen im gleichen Jahre Schlenk und Weickel<sup>1)</sup>. Ersetzt man im Triphenylkarbinol schrittweise die Phenylreste durch Biphenylreste, so findet eine gleichmäßige Vertiefung der Lösungsfarben der Karbinole in Eisessig-Schwefelsäure statt; es kann also nicht ein Ring chinoider Hauptfarbträger sein, sonst hätte beim Uebergang vom chinoiden Phenyl- zum chinoiden Biphenylrest eine sprunghafte Aenderung der Farbe eintreten müssen.

Einige Jahre später glaubte Schlenk<sup>2)</sup> einen weiteren Grund gegen die chinoide Auffassung der farbigen Triarylmethylsalze in der Tatsache gefunden zu haben, daß Trithienylmethylperchlorat  $(C_4H_3S)_3C(ClO_4)$  in seinen Eigenschaften ganz dem Triphenylmethylperchlorat  $(C_6H_5)_3C(ClO_4)$  entspricht, also ausgesprochen farbig ist. Trithienylmethylperchlorat chinoid zu schreiben, ist aber nach Schlenk nicht möglich. Doch konnte Pfeiffer<sup>3)</sup>, bei Gelegenheit einer Untersuchung über die chinoide Natur des Maleinsäureanhydrids, darauf hinweisen, daß sich für das Schlenksche Salz zwanglos die chinoide (chinolide) Formel



aufstellen läßt. Es kann also diese Verbindung nicht zur Entscheidung des Problems herangezogen werden.

Zusammenfassend kommen wir zu dem Schluß, daß kein triftiger Grund vorliegt, bei den Triarylmethylsalzen zur Erklärung der Farbenerscheinungen chinoide Umlagerungen anzunehmen, zumal die leichte Beweglichkeit des p-Halogens in den farbigen Verbindungen in Analogie mit der leichten Austauschbarkeit des Halogens gegen Rhodan in den Hantzschschen halogenisierten Diazoniumrhodaniden gebracht werden kann.

Wie steht es nun mit der Annahme isomerer Formen bei den Triarylmethylverbindungen? Diese Frage ist gerade in neuerer Zeit viel bearbeitet worden. Es ist vor allem das Verdienst von A. Hantzsch<sup>4)</sup>, in einer größeren Untersuchung gezeigt zu haben, daß die Triarylmethylverbindungen in der Tat in zwei Formen auftreten können, einer farblosen, esterartigen Form, in der der negative Rest in direkter Bindung mit dem zentralen Kohlenstoffatom steht ( $\psi$ -Salzform) und in einer mehr oder weniger tieffarbigem Form von ausgesprochenem Salzcharakter (Karboniumsalzform).

<sup>1)</sup> W. Schlenk u. T. Weickel, A. 368, 295 [1909]. <sup>2)</sup> W. Schlenk u. R. Ochs, B. 48, 676 [1915]. <sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. Th. Böttler, B. 51, 1827 [1918].

<sup>4)</sup> A. Hantzsch, B. 54, 2573, 2613, 2620, 2627 [1921].



Die Sulfate, Nitrate und Perchlorate der Triarylmethyle, die in kristallisiertem Zustand ausnahmslos farbig sind, geben im allgemeinen farbige, aber auch farblose Lösungen (z. B. mit Aether). In den farbigen Lösungen — also auch in kristallisiertem Zustand — sind sie, wie das elektrochemische Verhalten der Lösungen zeigt, als echte Salze vorhanden, in den farblosen Lösungen aber als Ester.

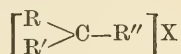
Die Triarylmethylhalogenide sind in festem Zustand farblos. Sie bilden farblose und auch farbige Lösungen; in den letzteren bestehen nach der optischen Analyse Gleichgewichte zwischen farbloser und farbiger Form. A. Hantzsch zeigte das an der gelben Lösung von Triphenylmethylbromid in Azetylentetrachlorid. Besonders schön aber geht dieser Gleichgewichtszustand aus einer Arbeit von Dilthey<sup>1)</sup> hervor, der z. B. fand, daß eine Lösung des Phenyl-biphenyl- $\alpha$ -naphthyl-methylchlorids in heißem Eisessig (und auch in heißem Phenol) eine deutliche Blau-Violett-Färbung besitzt, die beim Erkalten wieder verschwindet, um beim Erwärmen erneut wieder zum Vorschein zu kommen, der ferner fand, daß sich Phenyl-tolyl-naphthyl-methylchlorid in der Kälte und in der Wärme farblos in Aether und Benzol löst, aber permanganatfarben in heißem Azetylentetrachlorid, Essigsäureanhydrid, Naphthalin, Malonsäureester, Chlorbenzol, Brombenzol und Nitrobenzol, und daß auch hier die Farbe in der Kälte verschwindet, um sich beim Erwärmen von neuem auszubilden. Auch bei den Halogeniden besitzt die farbige Form Salzcharakter, wie besonders schön aus dem weiter oben geschilderten elektrochemischen Verhalten des Tri-biphenyl-methylchlorids in flüssigem Schwefeldioxyd hervorgeht. Ob in den farbigen Lösungen der Halogenide Solvate vorhanden sind oder nicht, ist für diese Betrachtungen gleichgültig; durch die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen kann bald die farblose, bald die farbige Form stabilisiert werden.

Daß wir den farbigen Metallsalz-, Säure- und Halogenverbindungen der Halogenide ebenfalls Salzcharakter zuschreiben müssen (es liegen hier Salze von komplexen Säuren vor), leuchtet ohne weiteres ein. Auch spricht für diese Ansicht schon allein ihre Existenz, da es für die Verbindungen  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  usw. ja geradezu charakteristisch ist, sich an salzartige Halogenide zu addieren und so Salze von Komplexsäuren zu geben.

Zur Frage nach der Konstitution der farblosen, esterartigen und der farbigen, salzartigen Triarylmethylverbindungen ist folgendes zu sagen: In den farblosen Substanzen werden wir es mit mehr oder weniger ausgesprochen homöopolaren Verbindungen zu tun haben, in denen der negative Rest X ganz normal an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden ist,

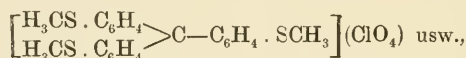
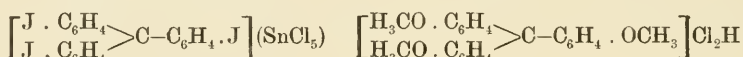
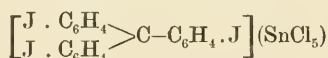
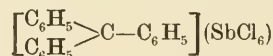
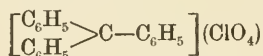
<sup>1)</sup> W. Dilthey, J. pr. [2] 109, 273 [1925].

in den farbigen Verbindungen aber muß sich der negative Rest in salzartiger, d. h. heteropolarer Bindung befinden. Diesen salzartigen Zustand drücken wir, entsprechend der Wernerschen Formulierung der Ammoniumsalze, nach dem Vorschlage von Hantzsch<sup>1)</sup>, Dilthey<sup>2)</sup>, Brand<sup>3)</sup> und anderen am besten durch die Formel:

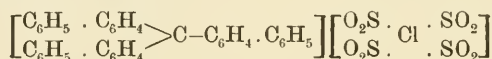


aus.

Diese einfache Formulierung, die an einigen Beispielen erläutert sei:



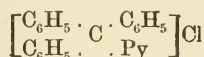
gestattet auch ohne weiteres die Berücksichtigung der Solvatbildung, die sicherlich oft maßgebend für die Herausbildung des Salzcharakters in Lösung ist. So werden wir der tieffarbigen Verbindung  $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl$ ,  $4SO_2$  die Konstitutionsformel:



geben.

Die Ursache der Farbe der Triarylmethylumsalze werden wir mit Dilthey darin erblicken, daß alle diese Verbindungen ein zentrales, koordinativ ungesättigtes Kohlenstoffatom enthalten; dieses Kohlenstoffatom wirkt als chromophores Einzelatom und wird in seinem chromophoren Charakter gesetzmäßig von den drei mit ihm verbundenen Radikalen beeinflusst. Auch rein chemisch erweist sich das Salzzentrum als „Lücke“; wird diese durch Reste irgend welcher Art, ein Cl-Atom, ein H-Atom, eine OH-Gruppe usw. ausgefüllt, so geht der farbige Charakter der Verbindung verloren.

Die Tatsache, daß sich die Lösung von Triphenylmethylbromid in Pyridin, in der die Verbindung  $(C_6H_5)_3CBr$ , Py enthalten ist, trotz ihrer Farblosigkeit als typische Salzlösung verhält, erklärt sich nunmehr recht einfach. Das Pyridinmolekül lagert sich zwischen den Rest  $(C_6H_5)_3C$  und das Bromatom ein, so daß die ammoniumsalzartige Verbindung:



entsteht, in der am zentralen Kohlenstoffatom keine Lücke mehr vorhanden, die Farbe also aufgehoben ist.

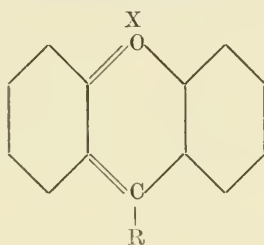
<sup>1)</sup> A. Hantzsch, l. c.    <sup>2)</sup> W. Dilthey, l. c.    <sup>3)</sup> K. Brand, J. pr. [2] 109, 28, 30 [1925].

Mit den bisher erwähnten einfachen Triarylmethyliumsalzen stehen vor allem die Xanthyliumsalze, die Salze mit Aethylen- und Azetylenlücken am zentralen Kohlenstoffatom und die Triphenylmethanfarbstoffe in engstem Zusammenhang. Auf diese Verbindungsreihen sei daher noch kurz eingegangen.

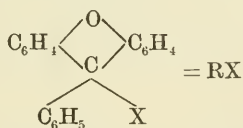
### Xanthyliumsalze.

Die Xanthyliumsalze unterscheiden sich von den gewöhnlichen Triarylmethyliumsalzen nur dadurch, daß sie zwischen zwei Benzolkernen eine Sauerstoffbrücke enthalten; ihre Eigenschaften sind dementsprechend auch denen der letzteren zum Verwechseln ähnlich.

Entdeckt wurden die Xanthyliumsalze im Jahre 1901 von A. Werner<sup>1)</sup>; er faßte sie damals als Oxoniumsalze auf:



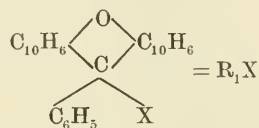
Demgegenüber wies Baeyer<sup>2)</sup> auf ihre Verwandtschaft mit den Triarylmethyliumsalzen hin. Wie eng diese Verwandtschaft ist, geht aus einer eingehenden Untersuchung von Gomberg und Cone<sup>3)</sup> hervor; die von ihnen dargestellten Verbindungen zeigen, daß die Xanthylhalogenide — ebenso wie die Triarylmethylhalogenide — farblos sind und wie die letzteren erst durch Anlagerung von Salzen und Säuren in farbige Produkte übergehen, daß aber die Verbindungen mit Sauerstoffsäuren, wiederum in Analogie mit den entsprechenden Verbindungen der Triarylmethylreihe, ohne Ausnahme farbig sind, z. B.:



$\text{RCl}$   
farblos

$\text{RCl}, \text{HgCl}_2$   
hellgelb

$\text{RCl}, \text{FeCl}_3$   
braunrot



$\text{R} \cdot \text{ClO}_4$   
gelb

$\text{R} \cdot \text{SO}_4\text{H}$   
orangefarben

$\text{R}_1\text{Cl}$   
farblos

$\text{R}_1\text{Cl}, \text{HCl}$   
dunkelrot

$\text{R}_1\text{Cl}, \text{ZnCl}_2$   
rot

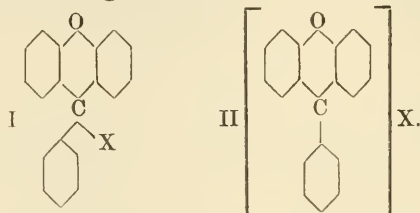
$\text{R}_1 \cdot \text{ClO}_4$   
dunkelrot

$\text{R}_1 \cdot \text{SO}_4\text{H}, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$   
rot

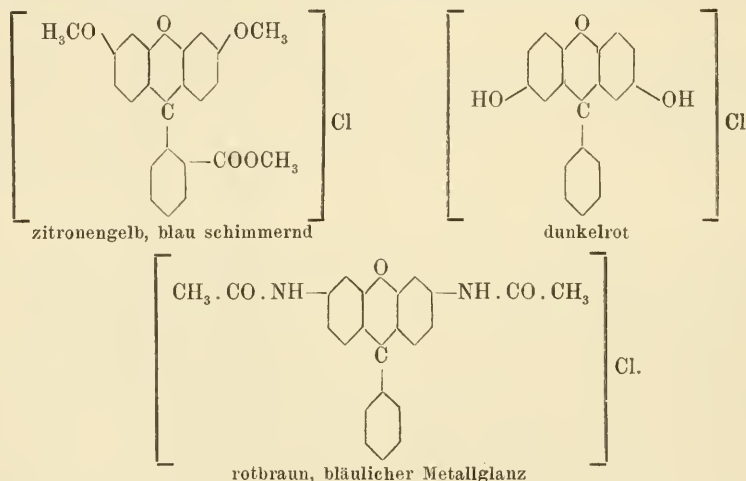
Kehrmann<sup>4)</sup> fand dann später, daß in ganz bestimmten Fällen (siehe weiter unten) schon die einfachen Halogenide der Xanthylreihe farbig sein können und dann auch Salzcharakter besitzen.

<sup>1)</sup> A. Werner, B. 34, 3300 [1901]. <sup>2)</sup> A. Baeyer, B. 38, 569 [1905]. <sup>3)</sup> M. Gomberg u. L. Cone, A. 370, 142 [1909]. <sup>4)</sup> F. Kehrmann, A. 372, 287 [1910].

Nach unseren theoretischen Anschauungen über die Konstitution der Triarylmethylverbindungen werden wir den farblosen Verbindungen der Xanthylreihe die Formel I, den farbigen, salzartigen Verbindungen der Reihe aber die Formel II geben:



Die Kehrmannschen farbigen Halogenide (mit Methoxy-, Oxy- und Azetylaminogruppen) erhalten dann die folgenden Formeln:



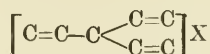
Den Xanthyliumsalzen schließen sich weitgehend die Benzopyryliumsalze, also auch die Blüten- und Beerenfarbstoffe (Anthozyanidine), ferner die von W. Dilthey<sup>1)</sup> und seinen Schülern untersuchten einfachen Pyryliumsalze an, die als Grundkörper der ganzen Reihe betrachtet werden können.

#### Salze mit Aethylen- und Azetylenlücken.

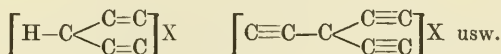
Aus den hier zu besprechenden Untersuchungen ergibt sich die wichtige Tatsache, daß die farbige Natur und der salzartige Charakter der Triarylmethylumverbindungen aufs engste mit der „Aethylenatur“ der Phenylreste zusammenhängt; diese Reste können nämlich durch Radikale mit Aethylenlücken und Azetylenlücken am zentralen C-Atom ersetzt

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. Mitarbeiter, B. 54, 825 [1921]; 55, 1275 [1922]; 56, 1012 [1923]; 57, 1653 [1924] und frühere Arbeiten; siehe z. B. auch W. Schneider u. A. Ross, B. 55, 2775 [1922].

werden, ohne daß dabei der Gesamtcharakter der Verbindungen wesentlich beeinflußt wird. Damit sind aber die Triarylmethylumsalze auf das Formelschema:



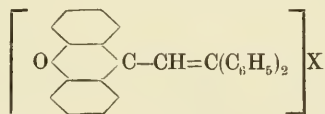
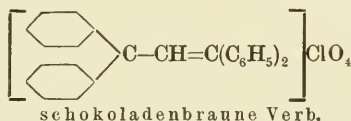
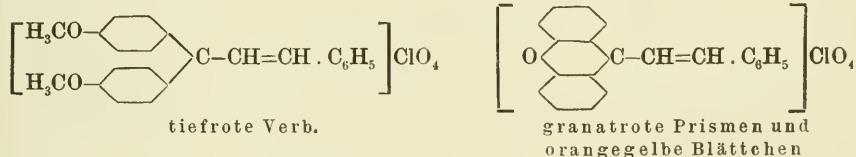
zurückgeführt, dem sich noch die verwandten Schemata:



anschließen.

Im Sinne von Werner läßt sich die salzartige Natur dieser Verbindungen, also die lockere Bindung der negativen Reste, darauf zurückführen, daß die Lückensysteme  $\text{C}=\text{C}$  und  $\text{C}\equiv\text{C}$  einen solch hohen Affinitätsbetrag des zentralen Kohlenstoffs für sich beanspruchen, daß für die negativen Reste X nicht mehr genügend Affinität zur festen Bindung an das zentrale C-Atom übrigbleibt<sup>1)</sup>.

Noch recht nahe den eigentlichen Triarylmethylumsalzen stehen die von K. Ziegler<sup>2)</sup> dargestellten Verbindungen, in denen eine der am zentralen C-Atom stehenden Phenylgruppen durch einen Aethylenrest  $-\text{CH}=\text{CHR}$  ersetzt ist:



X =  $\text{Cl}_2\text{H}$ ;  
rot

$\text{Br}_2\text{H}$ ;  
rot

$\text{ZnCl}_3$ ;  
rotbraun

$\text{ClBr}_4$ ;  
rotbraun

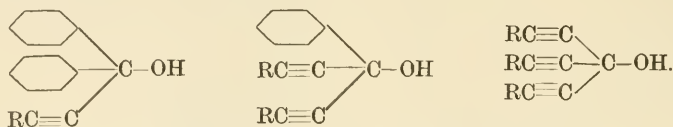
$\text{BrBr}_4$  usw.  
rotbraun

Entsprechende Salze mit zwei und drei Aethylenlücken am zentralen Kohlenstoffatom kennt man noch nicht, wohl aber ist es K. Heß<sup>3)</sup>

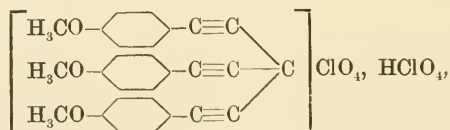
<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch die Arbeit von S. Skraup u. L. Freundlich (B. 55, 1073 [1922]) über die Valenzbeanspruchung der am zentralen Kohlenstoffatom sitzenden Radikale. <sup>2)</sup> K. Ziegler, B. 54, 3003 [1921]; A. 434, 34 [1923]; K. Ziegler u. C. Ochs, B. 55, 2257 [1922]. <sup>3)</sup> K. Heß u. W. Weltzien, B. 54, 2511 [1921]; W. Weltzien, F. Micheel u. K. Heß, A. 433, 247 [1923]; siehe auch Jotsitsch, Bl. [3] 28, 922 [1902].



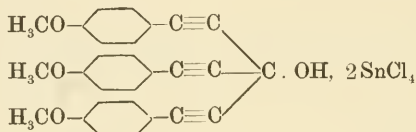
und seinen Mitarbeitern gelungen, halochrome Salze solcher Karbinole darzustellen, die sich vom Triphenylkarbinol durch systematischen Ersatz der Phenylreste durch die Reste  $-\text{C}\equiv\text{CR}$  ableiten:



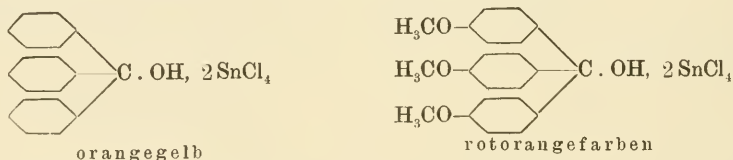
Sie beschreiben unter anderem das tieffarbige Perchlorat:



welches sich durch einen schönen grünen Oberflächenglanz auszeichnet; auch konnten sie die eigenartig zusammengesetzte dunkelblaue  $\text{SnCl}_4$ -Verbindung:

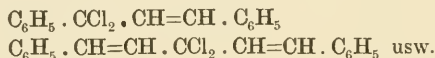


isolieren, die sich ganz den Triarylmethylverbindungen:



anschließt. Ueber die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich noch kein Urteil fällen.

Besonders umfangreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete rühren von Straus<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern her. Sie untersuchten die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf die ungesättigten Ketone der Chalkon-, Dibenzalazeton- und Dizinnamylidenazetonreihe, denen zunächst sachgemäß die Formeln:

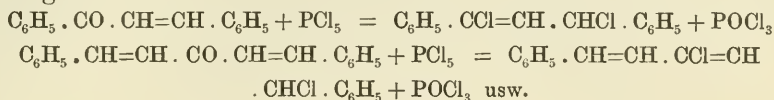


zuerteilt wurden.

Diese an sich farblosen Halogenide geben mit Metall- und Metalloidalhalogeniden, mit Schwefeldioxyd und Säuren tieffarbige Molekülverbindungen; auch leiten sich von ihnen — durch Ersatz eines Halogenatoms — tieffarbige Salze mit Sauerstoffsäuren ab.

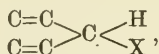
<sup>1)</sup> F. Straus u. O. Ecker, B. 39, 2977 [1906]; F. Straus u. A. Ackermann, B. 42, 1804 [1909]; F. Straus u. W. Hüssy, B. 42, 2168 [1909]; F. Straus, A. 370, 315 [1909]; mit G. Lutz u. W. Hüssy, A. 374, 40 [1910].

Durch mühsame Untersuchungen stellte Straus<sup>1)</sup> später fest, daß die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf ungesättigte Ketone nicht so einfach verläuft, wie a priori anzunehmen war. Die beiden Chloratome der obigen Dichloride befinden sich nicht an einem und demselben, sondern an verschiedenen Kohlenstoffatomen; wir haben die merkwürdigen Reaktionsgleichungen:

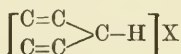


Additionsfähig und leicht austauschbar ist in den Dichloriden jedesmal nur ein Chloratom, und zwar das der  $\text{CHCl}$ -Gruppe; das Chloratom an der Aethylenlücke ist relativ fest gebunden und zeigt keine Anlagerungsreaktionen.

Die Strausschen farblosen Halogenide entsprechen also dem Typus:

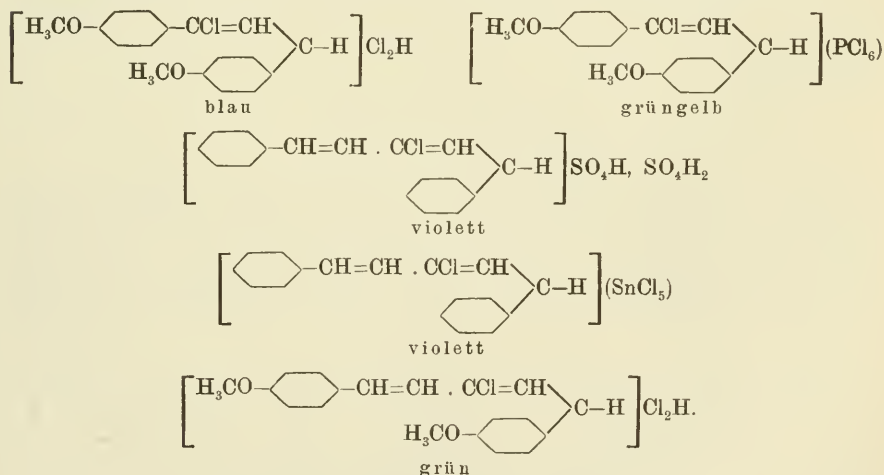


während den farbigen, salzartigen Verbindungen die Formel:

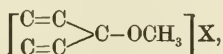


zukommen wird.

Einige der Strausschen Salze seien hier zusammengestellt:

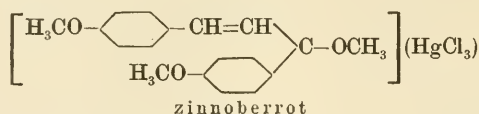


Diesen Karboniumsalzen schließen sich nach Straus<sup>2)</sup> noch Salze des folgenden Typus an:

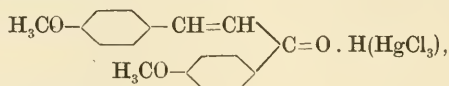


<sup>1)</sup> F. Straus, A. 393, 235 [1912]. <sup>2)</sup> F. Straus u. W. Heyn, A. 445, 92 [1925].

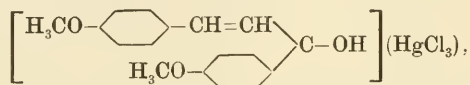
von denen als Beispiel das Quecksilberchloriddoppelsalz:



angeführt sei; diese Salze leiten ihrerseits zu den halochromen Säureverbindungen der ungesättigten Ketone über, indem z. B. das Ketonsalz:



oder „salzartig“ geschrieben:

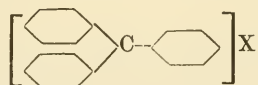


in seinen Farbeigenschaften ganz der zinnoberroten Verbindung entspricht.

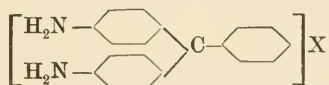
Die Farbenreaktionen der Triarylmethylhalogenide und die Halochromieerscheinungen der ungesättigten Ketone hängen also aufs engste miteinander zusammen; wir haben es mit einer einzigen großen Erscheinungsgruppe zu tun.

#### Triphenylmethanfarbstoffe<sup>1)</sup>.

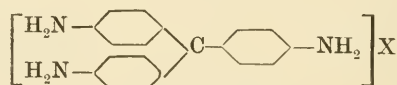
Ueber die Beziehungen der Triarylmethylumsalze zu den Triphenylmethanfarbstoffen herrscht heute weitgehend Klarheit. Wie in neuerer Zeit<sup>2)</sup> Fierz, Dilthey und andere gezeigt haben, müssen wir die Triarylmethylumsalze:



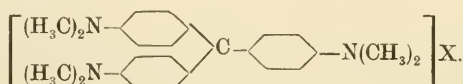
als die Chromogene betrachten, von denen sich die Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch auxochrome Gruppen, wie OH, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usw., ableiten. So besitzen also das Döbnersche Violett, das Parafuchsin und das Kristallviolett die Formeln:



Döbnersches Violett



Parafuchsin



Kristallviolett

<sup>1)</sup> Ueber photochemische Umlagerungen in der Triphenylmethanreihe siehe J. Lifschitz, B. 58, 2434 [1925]. <sup>2)</sup> H. Fierz u. H. Koechlin, Helv. chim. Acta 1, 210 [1919]; W. Dilthey, B. 53, 261 [1920]; J. pr. [2] 109, 273 [1925]; W. Madelung, J. pr. [2] 111, 100 [1926].

K. Brand <sup>1)</sup>, dessen Ansichten denen Diltheys sehr nahe stehen, sagt in einer seiner letzten Arbeiten: Die optischen Eigenschaften der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge vom Triphenylkarboniumchlorid bis zum Kristallviolett gestatten die Annahme eines in den Grundzügen bei allen diesen Verbindungen gleichen Chromogens, also einer grundsätzlich für alle gleichen Konstitution. Alle Triphenylkarboniumsalze haben das gleiche Chromogen  $[\text{Ar}_3\text{C}]^+$ . Die optische Wirkung dieses Chromogens wird durch Art, Zahl und Stellung der in den Komplex eintretenden Gruppen bathochrom oder hypsochrom beeinflusst.

### 9. Affinitätsabsättigung am Stickstoff.

Wir haben es hier mit den Molekülverbindungen der Amine, Imine und Nitrile zu tun, denen sich noch die Verbindungen der Hydrazine und Azokörper anschließen. Von den Additionsprodukten der Amine und Hydrazine wollen wir nur einige wenige, durch charakteristische Farben ausgezeichnete Verbindungen kennenlernen, die der aromatischen Reihe angehören. Eine systematische Behandlung sämtlicher Salz- und Säureverbindungen der Amine und Hydrazine, also der Metallamin- und Metallhydrazinsalze und der alkylierten Ammonium- und Hydrazoniumsalze liegt außerhalb des Rahmens unseres Buches.

#### a) Verbindungen aromatischer Amine und Hydrazine.

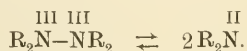
Wieland und seinen Mitarbeitern <sup>2)</sup> verdanken wir die interessante Beobachtung, daß sich die tertiären aromatischen Amine leicht in charakteristische Molekülverbindungen überführen lassen. Während nun die Verbindungen des Triphenylamins  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  noch farblos sind, zeichnen sich die Additionsprodukte des Tri-p-tolylamins  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$  und Trianisylamins  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_3$  durch intensive Farben aus. So bildet die Phosphorpentachloridverbindung  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$ ,  $\text{n PCl}_5$  große dunkelblaue Nadeln, die mit Alkalien das Amin zurückgeben; die entsprechende Antimonpentachloridverbindung  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  ist ebenfalls dunkelblau gefärbt. Das dunkelblaue Perbromid  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Br}_3$  gibt bei der Selbstzersetzung (mit Chloroform) dreifach bromiertes Tri-p-tolylamin neben der äquivalenten Menge Tri-p-tolylamin und Bromwasserstoff. Ganz analog verhält sich das Trianisylaminperbromid  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Br}_3$ .

Daß sich die sekundären Amine den tertiären ganz an die Seite stellen, zeigt das Dianisylamin  $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$ . Behandelt man dieses Amin in ätherischer Lösung mit Brom, so entsteht ein blaugrünes Di-

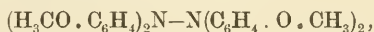
<sup>1)</sup> K. Brand, J. pr. [2] 109, 28 [1925]. <sup>2)</sup> H. Wieland, B. 40, 4260 [1907]; B. 41, 3478 [1908]; mit E. Wecker, B. 43, 699, 712 [1910]; mit H. Lecher, B. 45, 2600 [1912].

bromid, welches mit Chloroform sofort in Dibromdianisylamin übergeht; dieses Amin gibt seinerseits ein grünes, beständigeres Dibromid, das bei der Zersetzung unter anderem Tetrabromdianisylamin liefert. Die Wielandischen Perbromide sind also die ersten Reaktionsstufen bei der Bromierung aromatischer Amine.

Recht interessant sind auch die farbigen Wielandischen Molekülverbindungen der Tetraarylhydrazine  $R_2N-NR_2$ . Die Tetraarylhydrazine selbst sind farblos, geben aber in gewissen Fällen farbige Benzollösungen, in denen ein Gleichgewicht folgender Art anzunehmen ist, das ganz dem Triphenylmethyl-Hexaphenyläthan-Gleichgewicht entspricht:

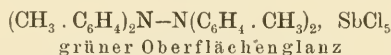
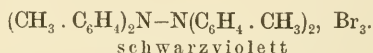


Ein gutes Beispiel für diese leicht dissoziierenden Hydrazine bildet das in festem Zustand farblose Tetraanisylhydrazin:



dessen Benzollösung hellgrün gefärbt ist.

Von den Molekülverbindungen der Tetraarylhydrazine seien hier die folgenden angeführt:



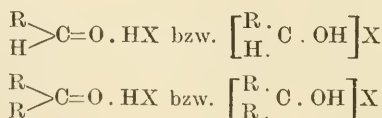
Im allgemeinen läßt sich aus ihnen das unveränderte Hydrazin nicht wieder zurückgewinnen; es entstehen Zersetzungsprodukte. Nur das Polyjodid gestattet die Regenerierung des arylierten Hydrazins.

Ein definitives Urteil über die Konstitution der Molekülverbindungen der tertiären Amine und quartären Hydrazine und über ihre tiefen Farben zu fällen, ist noch nicht möglich<sup>1)</sup>.

## b) Verbindungen der Imine.

Die Säureverbindungen der Aldimine und Ketimine entsprechen in ihrer Konstitution vollständig den Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone<sup>2)</sup>.

Aldehyd- und Ketonsalze:

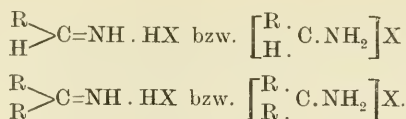


<sup>1)</sup> Wahrscheinlich wird die Untersuchung von E. Weitz u. H. W. Schwechten, B. 59, 2307 [1926] über die Salze des Typus  $[(C_6H_5)_3N]X$  hier Aufklärung geben.

<sup>2)</sup> Ueber Salzverbindungen von Iminen:  $2C_6H_5CH=NC_6H_5$ ,  $3HgCl_2$  und  $2C_6H_5 \cdot CH=N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ,  $3HgCl_2$ , siehe G. Sachs, M. 46, 137 [1925].

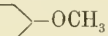

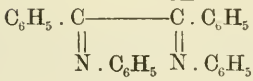
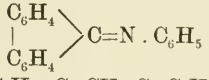
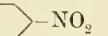


Iminsalze:



Es ist also zu erwarten, daß auch die Iminsalze, ebenso wie die Aldehyd- und Ketonsalze, charakteristische Farbenerscheinungen zeigen werden. Das ist in der Tat der Fall; nur wirkt der Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch die Imingruppe im allgemeinen hypsochrom.

Ueber das Verhalten offener Imine gegen Säuren möge zunächst eine Arbeit von Reddelien<sup>1)</sup> orientieren, aus der die folgenden Daten entnommen sind:

Anile	Eigenfarbe	HCl-Salz	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=N · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	grüngelb	hellgelb	gelb
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=N—  —OCH <sub>3</sub>	gelb	goldgelb	orange gelb
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=N— 	goldgelb	orange gelb	orangerot
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·  · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	orange gelb	rot
 C=N · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelb	orangerot	rot
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C=CH—C · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                         CH <sub>3</sub> N · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	hellgelb	tiefgelb	orangerot
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=N—  —NO <sub>2</sub>	grüngelb	grüngelb	hellgelb.

Wir entnehmen dieser Tabelle, daß besonders schöne Halochromieerscheinungen bei dem Dianil des Benzils, dem Anil des Fluorenons und Dypnons und dem Naphtil des Benzophenons auftreten.

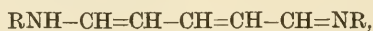
Auch Ismailski<sup>2)</sup> hat sich mit den Salzen von Benzylidenanilin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=N · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Benzophenonanil (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=N · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> usw. befaßt. Nach ihm zeichnen sich die Hydrojodide dieser Imine durch die interessante Eigenschaft aus, in verschiedenfarbigen, also chromoisomeren Formen aufzutreten. So wurde das Hydrojodid des Benzylidenanilins in gelben, orangefarbenen und roten Kristallen erhalten.

Diesen einfachen Anilsalzen schließen sich noch die Salze des Indandiondianils mit einem und mit zwei Äquivalenten Säure an, die nach

<sup>1)</sup> G. Reddelien, B. 47, 1355 [1914].    <sup>2)</sup> W. A. Ismailski, C. 1916, II, 251; 1923, III, 1356.

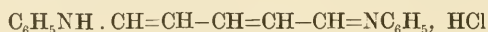
Wislicenus und Pfannenstiel<sup>1)</sup> schön rot gefärbt sind, während das Anil selbst eine lebhaft orangegelbe Farbe besitzt.

Dann gehören hierher auch die Salze der hauptsächlich von Zincke<sup>2)</sup> untersuchten Verbindungen (Anile):

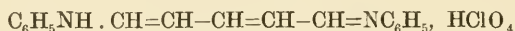


in denen R ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein kann.

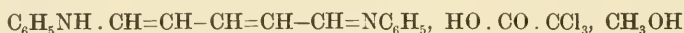
Die Zinckeschen Anile selbst sind gelb gefärbt, geben aber mit Säuren schön rot gefärbte Salze, von denen hier die folgenden erwähnt seien<sup>3)</sup>:



rote Kristalle



tiefrote Tafeln



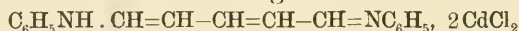
rote Nadeln



gelbrotes Salz

usw.

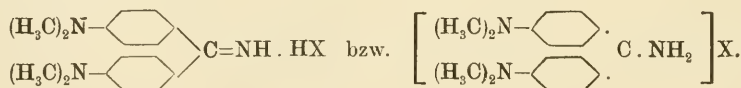
Ihnen schließt sich noch die rostbraun gefärbte Kadmiumchloridverbindung:



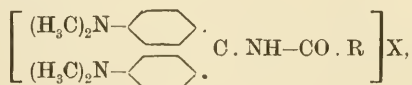
an.

In diesen tieffarbigen Verbindungen ist der Addend an den Iminstickstoff und nicht etwa an den Aminstickstoff gebunden. Nur diese Annahme erklärt die tiefe Farbe der Verbindungen; wir haben es dann mit normalen Halochromieerscheinungen zu tun. Würden sich die Säure- bzw. Salzmoleküle an den Aminrest anlagern, so würde ja die auxochrome Gruppe aufgehoben. Die Salze könnten dann höchstens eine gelbe Farbe besitzen, jedenfalls nicht tieferfarbig sein als das freie Anil.

Zu den halochromen Verbindungen der Imine gehören ferner die gelben Auraminsalze<sup>4)</sup> (das freie Imin ist farblos):



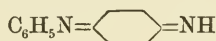
Substituieren wir in ihnen ein Wasserstoffatom der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch einen Säurerest  $\text{R} \cdot \text{CO}-$ , so kommen wir zu den tiefviolett oder auch blaugrün gefärbten Salzen:



<sup>1)</sup> W. Wislicenus u. H. Pfannenstiel, B. 50, 183 [1917]. <sup>2)</sup> Th. Zincke, A. 330, 361 [1904]; 333, 296 [1904]; 341, 365 [1905]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu z. B. P. Pfeiffer, H. Rheinboldt u. J. Wolf, A. 441, 265 [1925]. <sup>4)</sup> Ueber die Auraminsalze siehe vor allem L. Semper, A. 381, 234 [1911].

deren tiefe Farbe dadurch bedingt wird, daß durch die Azylierung die „basische“ Natur der Aminogruppe aufgehoben ist. (Semper faßt die tieffarbigsten Salze chinoid auf.)

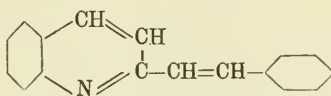
Als letzte Gruppe von Salzen offener Imine seien noch die Chinonimoniums Salze erwähnt<sup>1)</sup>. Addiert man an die Chinonimine, von denen die Monimine schwach gelblich, die Diimine so gut wie farblos sind, starke Säuren, so findet im allgemeinen auch hier eine deutliche Farbvertiefung statt, wobei aber zu bemerken ist, daß bei den Chinondiiminen die Absättigung der ersten Imingruppe zwar regelmäßig eine Farbvertiefung, diejenige der zweiten daraufhin oft eine Farberhöhung zur Folge hat<sup>2)</sup>. Als Beispiel sei erwähnt, daß die einsäurigen Salze des Phenylchinondiimins



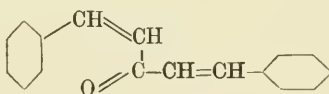
fuchsinrot, die zweisäurigen aber gelblichrot gefärbt sind.

Von besonderem Interesse sind noch die halochromen Salze zyklischer Imine, zumal diese in naher Beziehung zu wichtigen Gruppen organischer Farbstoffe stehen.

Zu den zyklischen Iminen gehören vor allem die zahlreichen Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe. Daß bei ihnen die Anlagerung von Säuren und Salzen mit einer starken Farbvertiefung verbunden sein kann, zeigt sich besonders schön beim Benzalchinaldin:



und seinen Derivaten, die sich weitgehend den Verbindungen der Dibenzalazetonreihe



anschließen:

#### Dibenzalazetonreihe:

(Grundkörper hellgelb bzw. braungelb)

Dibenzalazeton,  $1\text{HClO}_4$   
orangefarbene Prismen

Anisalbenzalazeton,  $1\text{HClO}_4$   
violette Nadeln

Dimethylaminobenzal-benzal-  
azeton,  $1\text{HClO}_4$   
grasgrünes Salz.

#### Benzalchinaldinreihe:

(Grundkörper farblos bzw. hellgelb)

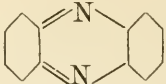
Benzalchinaldin,  $1\text{HClO}_4$   
gelbe Nadelchen

Anisalchinaldin,  $1\text{HClO}_4$   
orangefarbene Nadeln

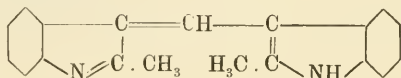
Dimethylaminobenzalchinaldin,  
 $1\text{HClO}_4$   
intensiv grünglänzendes Salz.

<sup>1)</sup> F. Kehrman, B. 56, 2398 [1923].

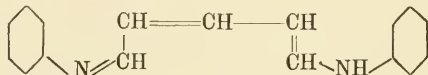
<sup>2)</sup> J. Piccard, B. 46, 1850 [1913].

Die Tatsache, daß das hellgelbe Phenazin  eine rubinrote Quecksilbernitratsverbindung  $C_6H_4N_2C_6H_4$ ,  $Hg(NO_3)_2$ <sup>1)</sup>, eine goldglänzende Silbernitratverbindung  $C_6H_4N_2C_6H_4$ ,  $AgNO_3$ <sup>1)</sup> und ein tiefrotes, bläulich glänzendes Perchlorat  $C_6H_4N_2C_6H_4$ ,  $2HClO_4$ <sup>2)</sup> gibt, daß das goldglänzende Eurhodin  $CH_3 \cdot C_6H_3 \leq N \geq C_{10}H_5 \cdot NH_2$  ein granatrotes Monohydrochlorid<sup>3)</sup> usw. liefert, ist ebenfalls in das Gebiet der Halochromieerscheinungen zyklischer Imine zu rechnen. Mit den Salzen der Phenazine stehen ihrerseits die Salze der Phenylphenazoniumreihe, also die Safranine, Rosinduline, Induline usw. in naher konstitutioneller Beziehung.

Ein wichtiges zyklisches Imin liegt auch in der von König<sup>4)</sup> eingehend studierten Indolbase:



vor, die in naher konstitutioneller Beziehung zu der offenen Zinckeschen Anilinoanilbase



steht (siehe weiter oben), der sie auch in den Farbenreaktionen weitgehend gleicht. Die Base selbst ist gelb gefärbt. Sie gibt mit  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HClO_4$  usw. schön rotgefärbte, einsäurige Salze, in denen das Säuremolekül an den Iminstickstoff gebunden ist; der Aminrest wirkt als auxochrome Gruppe.

Der Königschen Indolbase schließen sich noch zahlreiche analog konstituierte Verbindungen der Indolreihe, der Pyrrolreihe usw. an, die ihrerseits zu den Zyaninfarbstoffen und ihren Verwandten, vor allem aber auch zu den so wichtigen Porphyrinfarbstoffen, zu denen auch der Blutfarbstoff und die Chlorophylle zu rechnen sind, überleiten.

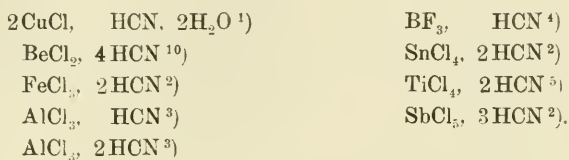
### c) Verbindungen der Nitrile.

Das einfachste organische Nitril ist die Blausäure; ihr kommt nach Kurt H. Meyer<sup>5)</sup> die Formel  $H-C \equiv N$  zu, nach der das Nitril der Ameisensäure vorliegt. Sehen wir von den Doppelzyaniden ab, die wir

<sup>1)</sup> Beilst. III, Bd. IV, 1000. <sup>2)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. K. Höbold, B. 43, 1083 [1910]. <sup>3)</sup> O. N. Witt, B. 18, 1119 [1885]; B. 19, 441 [1886].

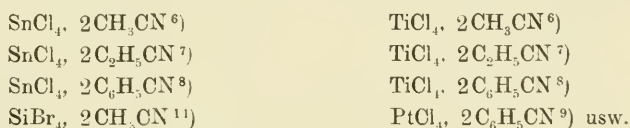
<sup>4)</sup> W. König, J. pr. [2] 84, 217 [1911]. <sup>5)</sup> Kurt H. Meyer u. H. Hopff, B. 54, 1709 [1921].

hier nicht besprechen wollen, so ist die Zahl der Molekülverbindungen der Blausäure nicht sehr groß; nur folgende sind bisher beschrieben worden:

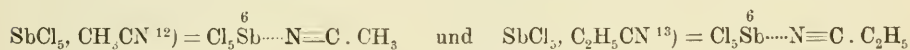


Etwas besser sind wir über die Metallsalzverbindungen der Nitrile  $\text{RCN}$  orientiert; wir wollen ihnen die allgemeine Formel  $\text{XMe}(\cdots\text{N}\equiv\text{C}-\text{R})_n$  geben, nach der die Affinitätsabsättigung am Stickstoff erfolgt.

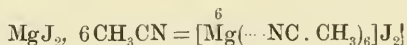
Die Nitrilverbindungen der Halogenide vierwertiger Metalle:



entsprechen der Formel  $\text{MeX}_4, 2\text{A}$ ; sie sind also als reine Anlagerungsverbindungen  $\text{X}_4\text{Me}(\cdots\text{A})_2$  mit koordinativ sechswertigen Zentralatomen aufzufassen. Ihnen stellen sich die Antimonpentachloridverbindungen:

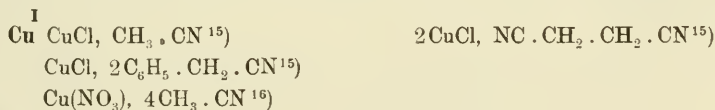


an die Seite. Die Koordinationszahl 6 finden wir auch in der Magnesiumjodidverbindung<sup>14)</sup>:



wieder, nur daß hier, entsprechend der Zusammensetzung zahlreicher Komplexsalze des Magnesiums mit Alkoholen, Säuren und Estern, eine typische Einlagerungsverbindung vorliegt.

Außer diesen Nitrilverbindungen seien noch die folgenden erwähnt:



<sup>1)</sup> Ch. Rabaut, Bl. [3] **19**, 786 [1898]; C. 1898, II, 859. <sup>2)</sup> L. Klein, A. **74**, 85 [1850]. <sup>3)</sup> G. Perrier, C. r. **120**, 1423 [1895]; C. 1895, II, 295. <sup>4)</sup> G. Patein, R. **24**, 734 [1891]. <sup>5)</sup> Fr. Wöhler, A. **73**, 226 [1850]. <sup>6)</sup> W. Henke, A. **106**, 280 [1858]. <sup>7)</sup> W. Henke, ebenda; siehe auch A. Baeyer u. V. Villinger, B. **34**, 3612 [1901]. <sup>8)</sup> Beilst. III, Bd. II, 1212. <sup>9)</sup> L. Ramberg, B. **40**, 2586 [1907]. <sup>10)</sup> R. Fricke und O. Rode, Z. a. Ch. **152**, 349 [1926]. <sup>11)</sup> J. E. Reynolds, Soc. **95**, 513 [1909]. <sup>12)</sup> O. Hesse, A. **110**, 202 [1859]. <sup>13)</sup> L. Cambi, G. **39**, I, 365 [1909]. <sup>14)</sup> B. Menshutkin, C. **1906**, II, 1720; Z. a. Ch. **61**, 110 [1909]. <sup>15)</sup> Ch. Rabaut, Bl. [3] **19**, 786 [1898]. <sup>16)</sup> H. H. Morgan, C. **1924**, I, 545.



<b>Ag<sup>I</sup></b> AgNO <sub>3</sub> , NC · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · CN <sup>1)</sup> 2 AgNO <sub>3</sub> , NC · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · CN <sup>1)</sup>	4 AgNO <sub>3</sub> , NC · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · CN <sup>1) 2)</sup> AgNO <sub>3</sub> , 2 NC · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · CN, H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup>
<b>Be<sup>II</sup></b> BeCl <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub> · CN <sup>3)</sup> BeCl <sub>2</sub> , 2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN <sup>15)</sup> BeCl <sub>2</sub> , 2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · CN <sup>15)</sup> BeCl <sub>2</sub> , (CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub> <sup>15)</sup>	BeCl <sub>2</sub> , 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN <sup>3)</sup> BeCl <sub>2</sub> , 2 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )CN(p) <sup>15)</sup> BeCl <sub>2</sub> , 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CN <sup>15)</sup> BeCl <sub>2</sub> , 2 C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CN(α) <sup>15)</sup>
<b>Mg<sup>II</sup></b> MgBr <sub>2</sub> , 3 CH <sub>3</sub> · CN <sup>4)</sup>	MgBr <sub>2</sub> , 4 CH <sub>3</sub> CN <sup>4)</sup>
<b>Hg<sup>II</sup></b> u. <b>Cu<sup>II</sup></b> 2 Hg(CN) <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> · CN <sup>5)</sup>	CuCl <sub>2</sub> , LiCl, CH <sub>3</sub> · CN <sup>6)</sup>
<b>Pt<sup>II</sup></b> PtCl <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub> · CN <sup>7)</sup> PtCl <sub>2</sub> , 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CN <sup>7) 8)</sup>	PtBr <sub>2</sub> , 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CN <sup>7) 8)</sup>
<b>B<sup>III</sup></b> BF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> · CN <sup>9)</sup>	BCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · CN <sup>10)</sup>
<b>Al<sup>III</sup></b> AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN <sup>11) 14)</sup> 2 AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN <sup>11) 12)</sup> AlCl <sub>3</sub> , 2 CH <sub>3</sub> CN <sup>11)</sup>	AlCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN <sup>11)</sup> AlCl <sub>3</sub> , 2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN <sup>11)</sup> 2 AlCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN <sup>11)</sup>
<b>Au<sup>III</sup></b> AuCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN <sup>13)</sup>	

Ihnen wollen wir einige interessante Verbindungen anschließen, die als organische Komponente Zyan, Zyanchlorid, Zyanjodid, Zyanamid und Zyanursäuremethyl- und -äthylester enthalten:

2 CuCl, (CN) <sub>2</sub> <sup>21)</sup>	BCl <sub>3</sub> , (CN)Cl <sup>16)</sup>	HgCl <sub>2</sub> , (CN)NH <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O <sup>19)</sup>
	TiCl <sub>4</sub> , (CN)Cl <sup>17)</sup>	HgCl <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> O · CN) <sub>3</sub> <sup>20)</sup>
	KJ, 4 (CN)J, H <sub>2</sub> O <sup>18)</sup>	HgCl <sub>2</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O · CN) <sub>3</sub> <sup>20)</sup>
	CsJ, 2 (CN)J <sup>18)</sup>	

Sie sind noch nicht genauer untersucht worden.

#### d) Verbindungen der Azokörper.

Die Azokörper sind in ihren Anlagerungsreaktionen durchaus den Iminen und Ketonen zu vergleichen. Ebenso wie diese addieren auch sie Metallsalze und Säuren zu wohlcharakterisierten Molekülverbindungen, deren Farbe tiefer als die der Grundkörper ist. Wir haben es auch hier wieder mit typischen Halochromieerscheinungen zu tun, die durch den

<sup>1)</sup> Middelberg, Ph. Ch. **43**, 306 [1903]. <sup>2)</sup> Simpson, A. **121**, 158 [1862].

<sup>3)</sup> R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. a. Ch. **146**, 109 [1925]. <sup>4)</sup> B. Menschutkin, C. **1906**, II, 1720; **1907**, I, 1534; **1908**, I, 1039; Z. a. Ch. **61**, 112 [1909]; **62**, 47 [1909].

<sup>5)</sup> O. Hesse, A. **110**, 202 [1859]. <sup>6)</sup> L. Cambi, G. **39**, I, 365 [1909]. <sup>7)</sup> K. A. Hofmann u. G. Bugge, B. **40**, 1772, 1776 [1907]. <sup>8)</sup> L. Ramberg, B. **40**, 2578 [1907]. <sup>9)</sup> G. Patein, C. r. **113**, 85 [1891]. <sup>10)</sup> D. Gautier, A. ch. [4] **17**, 187 [1869].

<sup>11)</sup> G. Perrier, Bl. [3] **13**, 1031 [1895]. <sup>12)</sup> Genvresse, Bl. [2] **49**, 342 [1888].

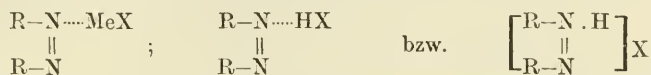
<sup>13)</sup> W. Henke, A. **106**, 282 [1858]. <sup>14)</sup> Genvresse, Ch. Z. **12**, 393 [1888].

<sup>15)</sup> R. Fricke u. O. Rode, Z. a. Ch. **152**, 350 [1926]. <sup>16)</sup> C. A. Martius, A. **109**, 79 [1859]. <sup>17)</sup> Fr. Wöhler, A. **73**, 220 [1850]. <sup>18)</sup> Beilst. IV, Bd. III, 42.

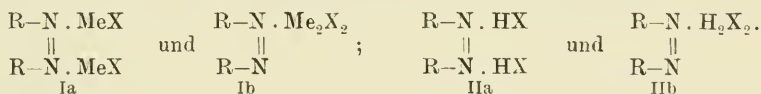
<sup>19)</sup> H. Drechsel, J. pr. [2] **11**, 318 [1875]. <sup>20)</sup> J. Ponomarew, B. **18**, 3265 [1885]; A. W. Hofmann, B. **19**, 2093 [1886]. <sup>21)</sup> Ch. Rabaut, Bl. [3] **19**, 786 [1898]; C. **1898**, II, 859.

Eintritt von Methoxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen usw. gesetzmäßig beeinflußt werden.

In denjenigen Fällen, in denen an den Azokörper ein Metallsalz-molekül bzw. ein Aequivalent einer Säure tritt, ist die Konstitution der Additionsprodukte eindeutig durch die Formeln:

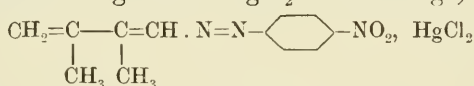


gegeben; addieren sich an ein Molekül des Azokörpers — wie es vielfach der Fall ist — zwei Metallsalzmoleküle bzw. zwei Säureäquivalente, so haben wir die Auswahl zwischen den Formeln:

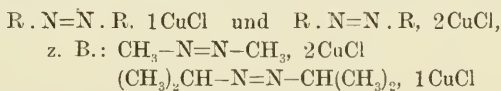


Uebertragen wir unsere bei den Ketonsalzen entwickelten Anschauungen über das Zustandekommen der Farbvertiefungen (Halochromieerscheinungen) auf die Verbindungen der Azokörper, so haben wir einerseits eine einfache Erklärung für die Farbtiefe der „Azosalze“, andererseits auch die Möglichkeit, im gegebenen Fall zwischen den beiden Formeln II a und II b für die Azosalze mit zwei Aequivalenten Säure zu entscheiden. Nach den bei den Ketonsalzen entwickelten Prinzipien<sup>1)</sup> wird eine Verbindung der Formel II a weniger tieffarbig, eine solche der Formel II b aber tiefer farbig sein als die entsprechende Verbindung mit einem Aequivalent Säure.

Von den Metallsalzverbindungen der Azokörper sei hier zunächst die leuchtend rot gefärbte  $\text{HgCl}_2$ -Verbindung<sup>2)</sup>:



erwähnt (der Grundkörper ist gelb gefärbt), der sich die neuerdings von Diels und Kohl<sup>3)</sup> isolierten roten  $\text{CuCl}$ -Verbindungen aliphatischer Azokörper anschließen. Sie entsprechen den Formeln:

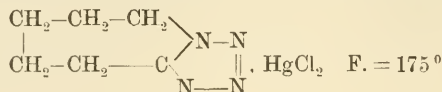


und sind deshalb besonders bemerkenswert, weil beide Komponenten farblos sind. Die Tatsache, daß die  $\text{CuCl}$ -Addition die Beständigkeit der aliphatischen Azokörper erhöht, steht in Uebereinstimmung damit, daß sowohl bei anorganischen wie bei organischen Verbindungen Additionsreaktionen vielfach zur Stabilisierung einer der beiden Komponenten

<sup>1)</sup> Siehe S. 85. <sup>2)</sup> Kurt H. Meyer, B. 52, 1474 [1919]. <sup>3)</sup> O. Diels u. W. Kohl, A. 443, 262 [1925].

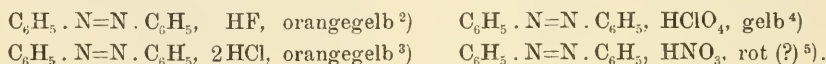
führen (siehe z. B. die Isolierung von  $\text{MnCl}_4$  in Form von Doppelchloriden usw.).

An diese Metallsalzverbindungen der Azokörper wollen wir noch die  $\text{HgCl}_2$ -Verbindung des Pentamethylen-tetrazols von der Formel:

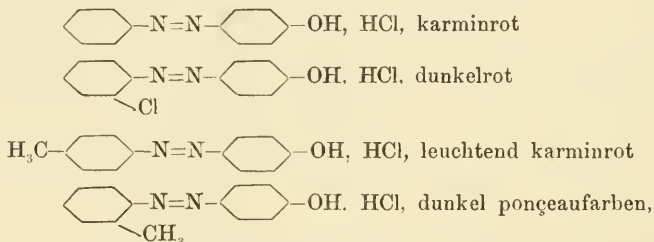


anschließen <sup>1)</sup>.

Von den Säureverbindungen der Azokörper sind die des Azobenzols selbst als Grundkörper aller übrigen halochromen Azosalze zu betrachten; sie bilden sich aus dem orangegelben Azobenzol ohne erhebliche Aenderung der Farbe:

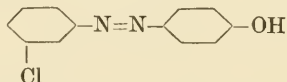


Einen stark bathochromen Einfluß übt die Anlagerung von Säure an Azophenole aus. Hewitt und Pope <sup>6)</sup> beschreiben unter anderem die Salze:



deren Konstitution sich ohne weiteres im Sinne der obigen Darlegungen ergibt.

Hewitt <sup>7)</sup> hat bei den Azophenolen noch die interessante Beobachtung gemacht, daß gewisse Halogenderivate des p-Oxyazobenzols die Fähigkeit haben  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  anzulagern. Mit dieser Wasseraddition ist eine erhebliche Aenderung der Farbe, eine Farbvertiefung oder aber auch eine Farberhöhung, verknüpft. Während z. B. das m-Chlorazophenol:

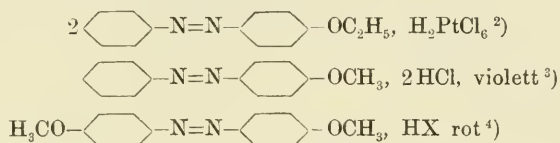


gelb gefärbt ist, besitzt das zugehörige Hemihydrat eine violette Farbe. Beim Erwärmen mit Wasser auf  $80^\circ$  geht das Hemihydrat wieder in

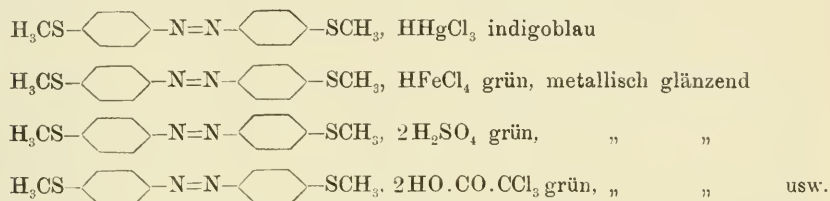
<sup>1)</sup> Arch. Pharm. **263**, 538 [1925]. <sup>2)</sup> R. F. Weinland u. F. Reischle, B. **41**, 3673 [1908]. <sup>3)</sup> A. Korczynski, B. **41**, 4380 [1908]. <sup>4)</sup> K. A. Hofmann, A. Metzler u. K. Höbold, B. **43**, 1083 [1910]. <sup>5)</sup> G. Reddelien, J. pr. [2] **91**, 213 [1915]. <sup>6)</sup> J. Th. Hewitt u. W. J. Pope, B. **30**, 1624 [1897]. <sup>7)</sup> J. Th. Hewitt, B. **28**, 799 [1895].

das gelbe wasserfreie Produkt über. Die Konstitution dieser Hydrate ist noch nicht aufgeklärt. Hantzsch und Robertson<sup>1)</sup> sind der Ansicht, daß der Einfluß des Wassers ein indirekter ist, indem es bald eine rote bald eine gelbe Form der Azophenole stabilisiert.

Den Azophenolsalzen schließen sich entsprechend konstituierte Säureverbindungen der Azophenoläther:



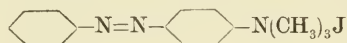
und des o, o'- und p, p'-Di-methylmerkapto-azobenzols<sup>4)</sup>:



an, von denen die der Merkaptoreihe viel tiefer farbig als die der Methoxyreihe sind. Erstere sind in Lösung tief blau gefärbt, während letztere unter den gleichen Bedingungen nur eine rote Farbe besitzen.

Die neuere Untersuchung der Salze der Aminoazobenzole setzt mit einer Arbeit von Joh. Thiele<sup>5)</sup> ein (1903), der fand, daß das salzsaure Salz des p-Aminoazobenzols in zwei isomeren Formen auftritt, der längst bekannten violetten Form und einer hellroten, die man beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Aminoazobenzol mit ätherischem Chlorwasserstoff erhält.

Vorländer<sup>6)</sup> wies dann 1906 darauf hin, daß das quaternäre Ammoniumsalz:



nur gelborange gefärbt ist, während das salzsaure Salz des Dimethyl-p-aminoazobenzols:

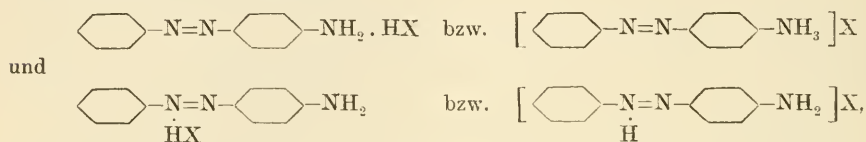


eine intensiv rote (besser gesagt dunkelrotviolette) Farbe besitzt. Vorländer zieht mit Recht den Schluß, daß die beiden Salze unmöglich analog konstituiert sein können.

<sup>1)</sup> A. Hantzsch u. P. W. Robertson, B. 43, 106 [1910]. <sup>2)</sup> J. Th. Hewitt u. P. W. Pope, l. c. <sup>3)</sup> A. Korczyński, B. 41, 4380 [1908]. <sup>4)</sup> K. Brand u. A. Wirsing, B. 45, 1757 [1912]; entsprechende Verbindungen der SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Reihe siehe B. 46, 820 [1913]. <sup>5)</sup> J. Thiele, B. 36, 3965 [1903]. <sup>6)</sup> D. Vorländer, A. Logothetis u. A. J. Perold, A. 345, 303 [1906].

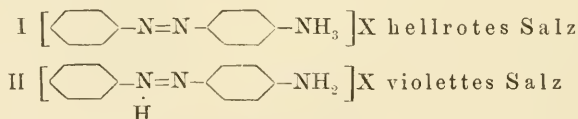
Nehmen wir zu diesen älteren Arbeiten über Aminoazobenzolsalze noch die neueren von Hantzsch<sup>1)</sup> (1909), Kehrman<sup>2)</sup> (1915, 1917) und Vorländer<sup>3)</sup> (1923) hinzu und berücksichtigen wir unsere heutigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Keton- und Iminsalze, so müssen wir uns folgendes Bild von der Konstitution der Aminoazobenzolsalze machen:

Wir haben in den Aminoazoverbindungen zwei Zentren für die Addition von Säuremolekülen, den Aminorest und die Stickstoffatome der Azogruppe; demnach sollten zwei isomere Reihen von Salzen mit einem Äquivalent Säure existieren:

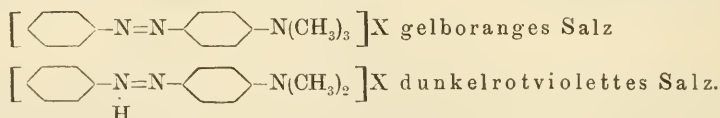


indem der Säurewasserstoff entweder am  $\text{NH}_2$ -Stickstoff oder aber an einem der beiden Azostickstoffatome gebunden sein kann<sup>4)</sup>. Die ersteren Salze sollten sich in der Farbe nicht wesentlich von den Azokörpern selbst unterscheiden, während sich die letzteren, bedingt durch die bathochrome Wirkung der freien Aminogruppe und durch die einseitige Addition der Säure an die Azolücke  $\text{N}=\text{N}$ , durch eine tiefe Farbe auszeichnen sollten.

In den Thieleschen isomeren Salzen des p-Aminoazobenzols liegt nun das einzige bisher bekannte Isomerenpaar dieser Art vor; wir werden ihnen die Formeln:



zuerteilen. Das Vorländersche quaternäre gelborange Ammoniumsalz ist dann das Trimethylderivat des Salzes I, das Vorländersche dunkelrotviolett gefärbte salzsaure Salz des p-Dimethylaminoazobenzols aber das Dimethylderivat der isomeren Verbindung II:



Ganz analoge Konstitutionsformeln gelten für die übrigen einsäurigen Salze der Aminoazobenzolreihe. Da sie wohl ausnahmslos viel tiefer farbig

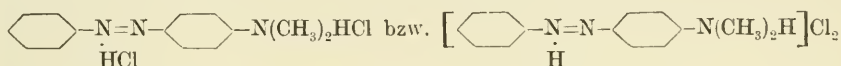
<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 42, 2129 [1909]. <sup>2)</sup> F. Kehrman, B. 48, 1933 [1915]; B. 55, 51 [1922]; F. Kehrman u. St. Hempel, B. 50, 856 [1917]. <sup>3)</sup> D. Vorländer u. E. Wolferts, B. 56, 1229 [1923]. <sup>4)</sup> Es ist hier willkürlich der Azostickstoff gewählt, der an den nicht substituierten Benzolkern gebunden ist.



als die Grundkörper sind, so ist in ihnen ganz allgemein das Säuremolekül an einen Azostickstoff gebunden <sup>1)</sup>).

Die Frage nach der Konstitution der mehrsäurigen Salze der Aminoazobenzolreihe kann noch nicht als abgeschlossen gelten. Kehrman schließt aus seinen Arbeiten, die sich auf die Absorptionsspektren der Aminoazokörper in Säuren wechselnder Konzentration beziehen, also auf Vorgänge in Lösungen, daß sich das erste Säureäquivalent an einen Azostickstoff bindet, das zweite aber an die Aminogruppe und das dritte an den zweiten Azostickstoff.

Die Eigenschaften des von Vorländer beschriebenen Dihydrochlorids des Dimethylaminoazobenzols, welches nur eine rote Farbe besitzt, während das Monohydrochlorid dunkelrotviolett gefärbt ist, würden mit der folgenden Formulierung (im Sinne Kehrman's):

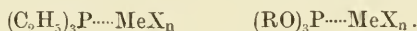


im Einklang stehen.

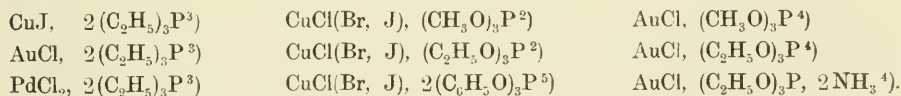
## 10. Affinitätsabsättigung am Phosphor, Arsen und Antimon.

### a) Affinitätsabsättigung am Phosphor.

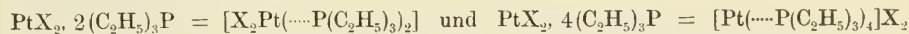
Wir kennen bisher nur einige Verbindungen des Triäthylphosphins  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  und der Phosphorigsäureester  $(\text{RO})_3\text{P}$ . Bei diesen Additionsprodukten handelt es sich um Affinitätsabsättigungen am Phosphor, entsprechend den Formeln:



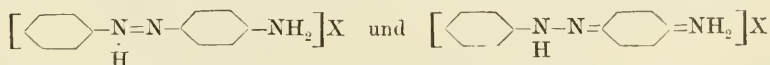
Kurz erwähnt seien hier die Verbindungen mit  $\text{CuX}$ ,  $\text{AuCl}$  und  $\text{PdCl}_2$ :



Mehr Interesse bieten die Verbindungen der Platinreihe. Die Triäthylphosphinplatosalze lassen sich auf die beiden Formeln:



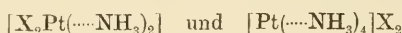
<sup>1)</sup> A. Hantzsch faßt die tieffarbigen Aminoazobenzolsalze ganz allgemein chinoid auf. Mir scheint, daß zwischen den beiden Formulierungen



kein wesentlicher Unterschied besteht, da ja die Anordnung der Atome in beiden Fällen die gleiche ist. <sup>2)</sup> A. Arbusoff, B. 38, 1172 [1905]; C. 1906, II, 749 ff.

<sup>3)</sup> Beilst. IV, Bd. IV, 583. <sup>4)</sup> L. Lindet, A. ch. [6] 11, 185, 190 [1887]. <sup>5)</sup> Beilst. IV, Bd. VI, 177.

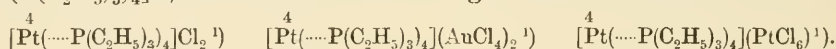
zurückführen. Sie entsprechen in ihrer Konstitution ganz den Ammoniakverbindungen:



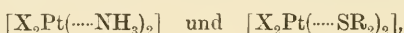
und den Dialkylsulfidverbindungen:



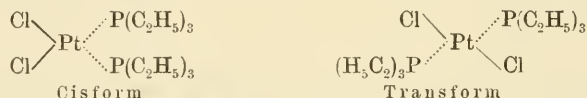
Die Salze  $PtX_2$ ,  $4(C_2H_5)_3P$  gehören also zu den typischen Einlagerungsverbindungen; sie enthalten das zweiwertige positive Radikal  $[Pt(P(C_2H_5)_3)_4]^{II}$ , von dem sich z. B. folgende Salze ableiten:



Das Additionsprodukt  $PtCl_2$ ,  $2(C_2H_5)_3P^1)$  sollte als reine Anlageungsverbindung, entsprechend dem Verhalten der Verbindungen:

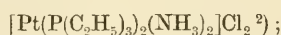


bei Annahme planer Konfiguration, in einer Cis- und einer Transform auftreten:

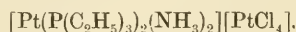


Das ist in der Tat der Fall. Wir kennen eine in Aether lösliche gelbe  $\alpha$ -Form und eine weiße  $\beta$ -Form, die sich in Aether nicht löst. Die  $\beta$ -Form ist die stabilere, sie entsteht aus der  $\alpha$ -Form beim Erhitzen mit Alkohol auf  $100^\circ$ . Ueber die Verteilung der Konfigurationsformeln auf die beiden Verbindungen ist mit Sicherheit nichts bekannt.

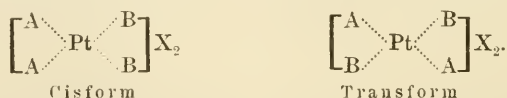
Läßt man auf die  $\beta$ -Form Ammoniak einwirken, so entsteht das Salz:



es vermittelt den Uebergang vom Tetramminplatochlorid  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  zum Tetra-triäthylphosphin-platochlorid  $[Pt(P(C_2H_5)_3)_4]Cl_2$ . Eine zu diesem Salze isomere Verbindung<sup>2)</sup> wurde durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf trans-Dichlorodiamminplatin  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  bei Ausschluß von Wasser erhalten; sie gibt mit  $K_2PtCl_4$  das hellrote Chloroplatat:

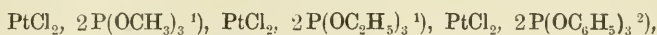


welches aus dem erstgenannten Salz nicht entsteht. Derartige Isomererscheinungen sind bei den reinen Metallammoniaksalzen der Platinreihe mehrfach beobachtet worden; sie treten bei den Verbindungen der allgemeinen Formel  $[PtA_2B_2]X_2$  auf und sind sterischer Natur:

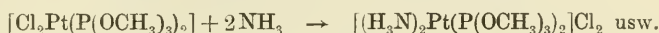


<sup>1)</sup> Beilst. IV, Bd. IV, 583. <sup>2)</sup> P. Klason u. J. Wanselin, J. pr. [2] 67, 41 [1903].

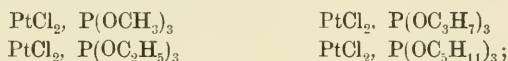
Außer dem Triäthylphosphin addieren die Platosalze auch leicht Phosphorigsäureester; so kennen wir die Verbindungen:



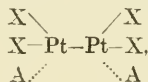
die dem allgemeinen Typus  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$  angehören; sie nehmen leicht 2 Mol. Ammoniak <sup>1)</sup> auf unter Ionisation der beiden negativen Reste:



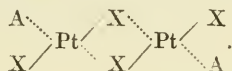
Noch nicht ganz aufgeklärt ist die Konstitution der Phosphorigsäure-esterverbindungen <sup>1)</sup>:



sie enthalten auf 1 Mol. Platosalz nur 1 Mol. Phosphorigsäureester, gehören also dem recht seltenen Typus  $\text{PtX}_2, 1\text{A}$  an. Rosenheim und Löwenstamm <sup>3)</sup> haben gezeigt, daß diese Verbindungen bimolekular sind; sie erteilen ihnen die Konstitutionsformel:



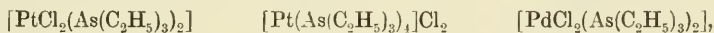
die wohl durch folgende Formel zu ersetzen ist <sup>4)</sup>:



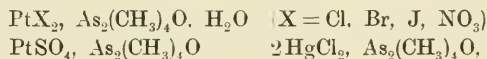
Die stark ungesättigte Natur dieser Verbindungen äußert sich in der leichten Aufnahme der verschiedenartigsten Moleküle; so addiert  $\text{PtCl}_2, \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ : 2 Mol.  $\text{NH}_3$ , 1 Mol.  $\text{CO}$ , 1 Mol.  $\text{PCl}_3$ ,  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

### b) Affinitätsabsättigung am Arsen.

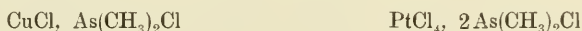
Bis vor einigen Jahren besaßen die Additionsprodukte organischer Arsenverbindungen nur wenig Interesse. Es waren einige Molekülverbindungen des Triäthylarsins <sup>5)</sup>:



des Kakodyloxyds <sup>6)</sup>:

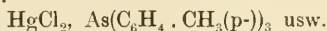


des Kakodylchlorids <sup>6)</sup>:

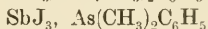
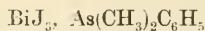
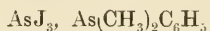


<sup>1)</sup> Beilst. IV, Bd. I, 285, 331. <sup>2)</sup> Beilst. IV, Bd. VI, 177. <sup>3)</sup> A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, Z. a. Ch. **37**, 394 [1903]. <sup>4)</sup> Eine Metall-Metall-Bindung ist nach unseren heutigen Kenntnissen recht unwahrscheinlich. <sup>5)</sup> A. Cahours u. H. Gal, Z. **1870**, 662; J. **1870**, 812. <sup>6)</sup> Beilst. III, Bd. I, 1511; IV, Bd. IV, 607, 608.

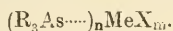
und der Triarylarsine<sup>1)</sup>:



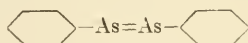
bekannt, denen sich noch Verbindungen des Phenyldimethylarsins anschließen<sup>2)</sup>:



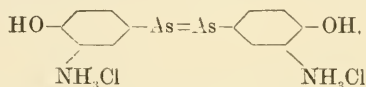
In ihnen allen ist eine Affinitätsabsättigung zwischen dem Metallatom des Metallsalzmoleküls und dem Arsenatom des Arsinmoleküls anzunehmen:



Neuerdings haben nun Ehrlich und Karrer<sup>3)</sup> gezeigt, daß das Arsenobenzol:

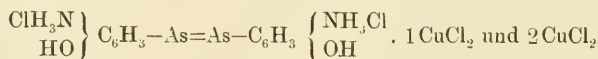


und seine Derivate, vor allem auch das therapeutisch so wichtige salzsaure Diaminodioxyarsenobenzol:



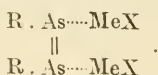
das bekannte Salvarsan, mit Metallsalzen komplexe Verbindungen geben, die durch intensive Farben und große Stabilität ausgezeichnet sind. Als Metallsalze kommen die Verbindungen des Cu, Ag, Au, Hg, Cd, Pt, Ir, Ru und Os in Betracht.

Für das salzsaure Diaminodioxyarsenobenzol konnten Ehrlich und Karrer feststellen, daß im Maximum von 1 Mol. der Arsenverbindung 2 Mol. Goldchlorid und 2 Mol. Kupferchlorid aufgenommen werden. Leider neigen die Additionsprodukte wenig zur Kristallisation; jedoch ließen sie sich, bedingt durch ihre ausgesprochene Komplexnatur, leicht in Lösung nachweisen. Auch konnten einige von ihnen, so die orangegelben Kupferverbindungen:



in fester, pulveriger Form isoliert werden.

Ehrlich und Karrer nehmen an, daß in ihren Komplexverbindungen die Metallsalzmoleküle nebenvalenzartig an die Arsenatome gebunden sind, entsprechend der allgemeinen Formel:

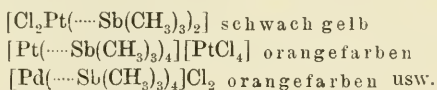


Ein weiterer Ausbau dieses Gebiets wäre von großem Interesse.

<sup>1)</sup> A. Michaelis, A. 321, 202 [1902]. <sup>2)</sup> G. J. Burrows u. E. E. Turner, C. 1922, I, 88. <sup>3)</sup> P. Ehrlich u. P. Karrer, B. 48, 1634 [1915]; siehe auch P. Karrer, B. 52, 2319 [1919].

## c) Affinitätsabsättigung am Antimon.

Verbindungen, in denen eine Affinitätsabsättigung am Antimon anzunehmen ist, sind erst in jüngster Zeit von Morgan und Yarsley<sup>1)</sup> aufgefunden worden. Einige dieser Additionsprodukte seien hier aufgezählt:

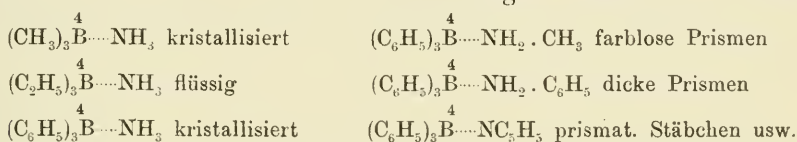


## 11. Affinitätsabsättigung am Bor und Aluminium.

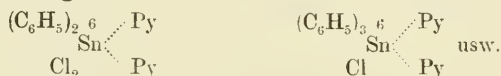
## a) Affinitätsabsättigung am Bor.

Metallsalzverbindungen der Boralkyle und Boraryle sind noch nicht bekannt, doch lassen sich Ammoniak<sup>2)</sup> 3), Amine<sup>3)</sup> und Kaliumhydroxyd<sup>2)</sup> anlagern.

Den Ammoniak- und Aminverbindungen kommen die Formeln:

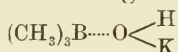


zu; sie sind den Pyridinverbindungen der Alkyl- und Arylzinnhalogenide, z. B. den Verbindungen:

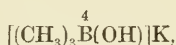


an die Seite zu stellen.

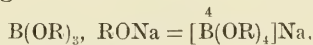
Die Kaliumhydroxydverbindung des Trimethylbors:



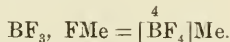
kann man auch, entsprechend der Formel:



als Kaliumsalz einer Trimethylhydroxoborsäure auffassen. Durch diese Formulierung kommt sie in Parallele zu den von Copaux<sup>4)</sup> und Cambi<sup>5)</sup> untersuchten Vereinigungen der Borsäureester mit Natriumalkoholaten:



wie auch zu den Bordoppelfluoriden:



In all diesen Molekülverbindungen besitzt Bor die Koordinationszahl 4.

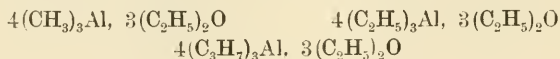
<sup>1)</sup> G. T. Morgan u. V. E. Yarsley, C. 1925, I, 2301. <sup>2)</sup> E. Frankland, A. 124, 129 [1862]; A. Stock u. F. Zeidler, B. 54, 531 [1921]. <sup>3)</sup> E. Krause, B. 57, 813 [1924]; die Verbindungen des Triphenylbors mit Aminen sind sehr stabil. <sup>4)</sup> H. Copaux, C. r. 127, 721 [1898]; C. 1898, II, 1244. <sup>5)</sup> L. Cambi, C. 1914, I, 1412.



### b) Affinitätsabsättigung am Aluminium.

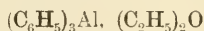
Krause und Wendt<sup>1)</sup> haben recht stabile Molekülverbindungen aus Trimethyl-, Triäthyl- und Tripropylaluminium und Aether dargestellt.

Diese Aetherate, die nach den wenig einfachen Formeln:

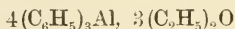


zusammengesetzt sind, bilden farblose Flüssigkeiten, die sich ohne Zersetzung bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck destillieren lassen.

Die Autoren sind der Ansicht, daß die von Hilpert und Grüttner<sup>2)</sup> beschriebene Verbindung aus Triphenylaluminium und Aether, für die jene die Zusammensetzung:



annehmen, in Analogie zu den obigen Verbindungen wahrscheinlich:



geschrieben werden muß; jedenfalls stimmt der angegebene Aluminiumwert gut auf diese Formel.

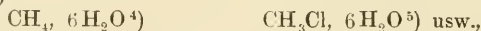
Einwandfreie Konstitutionsformeln lassen sich für diese Aetherate noch nicht angeben; nur so viel ist sicher, daß wir es hier mit Affinitätsabsättigungen zwischen Aluminium und Sauerstoff zu tun haben.

## 12. Affinitätsabsättigung am Kohlenstoff.

Wir kennen bisher drei Klassen anorganisch-organischer Molekülverbindungen, bei denen wir Absättigung von Restaffinitäten am Kohlenstoff annehmen müssen; es sind das die Molekülverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, des Kohlenoxyds und der Karbylamine. In dieser Reihenfolge soll über sie im folgenden berichtet werden.

### a) Verbindungen der Kohlenwasserstoffe.

Sehen wir von den Hydraten der Grenzkohlenwasserstoffe und ihrer Halogenderivate<sup>3)</sup>



über deren Konstitution wir nichts Bestimmtes wissen, ab, so kommen hier die Verbindungen der offenen und zyklischen Aethylenkohlenwasserstoffe und der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate in Betracht. Wir kennen auf diesem Gebiete eine ganze Reihe interessanter Einzelergebnisse; doch fehlt uns noch immer eine systematische Durcharbeitung der verschiedenen Verbindungsreihen.

<sup>1)</sup> E. Krause u. Br. Wendt, B. **56**, 466 [1923]. <sup>2)</sup> S. Hilpert u. G. Grüttner, B. **45**, 2831 [1912]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu auch die Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  von P. Villard, Bl. [3] **13**, 998 [1895]; C. **1895**, II, 156 und A. ch. [7] **11**, 360, 367 [1897]; C. **1897**, II, 241, 242. <sup>4)</sup> de Forcrand, C. r. **135**, 959 [1902]. <sup>5)</sup> P. Villard, A. ch. [7] **11**, 383 [1897].

Wir wollen im folgenden zunächst einige Farbenreaktionen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Säuren und Salzen besprechen; dann lernen wir die bisher isolierten Salzverbindungen der Aethylene und aromatischen Kohlenwasserstoffe kennen.

### Farbenreaktionen der Kohlenwasserstoffe.

Wir wissen heute, daß zahlreiche Aethylen- und aromatische Kohlenwasserstoffe mit Säuren und Salzen charakteristische Farbenreaktionen geben, daß solche Reaktionen den Grenzkohlenwasserstoffen (offenen und zyklischen) aber völlig fehlen. Leider hat man bisher die entsprechenden farbigen Molekülverbindungen noch nicht isolieren können.

Längst bekannt ist die Tatsache, daß sich die Fulvene<sup>1)</sup> und das Karotin ( $C_{40}H_{56}$ ) tieffarbig in konzentrierter Schwefelsäure lösen, daß Zykhexadien (1,3) und seine Homologen mit Essigsäureanhydrid + konzentrierter Schwefelsäure schön rote, Carvestren ( $C_{10}H_{16}$ ) und Sylvestren ( $C_{10}H_{16}$ ) mit dem gleichen Reagens intensiv blaue Lösungen geben. Ob aber in all diesen Fällen die Kohlenwasserstoffe unverändert zurückgewonnen werden können, ist noch nicht sicher festgestellt. Ebenso wenig wissen wir, ob bei den intensiven Farbenreaktionen, welche die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Diphenyl, Anthrazen usw.) in Tetrachlorkohlenstoff mit Antimonpentachlorid zeigen, tiefer greifende Umwandlungen stattfinden oder nicht<sup>2)</sup>.

Eindeutig aber liegen die Verhältnisse beim Perylen. Scholl<sup>3)</sup> gibt an, daß sich aus der tief rotvioletten Lösung des Perylens



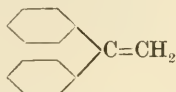
in konzentrierter Schwefelsäure durch Ausfällen mit Wasser unverändertes Perylen zurückgewinnen läßt.

Auf die Wirkung zyklischer Aethylenlücken müssen wir auch die Farbenreaktionen methoxylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe zurückführen; den Methoxylen kommt hier, wie bei den Halochromieerscheinungen der Ketone, ein stark bathochromer Einfluß zu. Nach Kauffmann<sup>4)</sup> lösen sich zwar Phenol und Anisol in konz. Schwefelsäure farblos auf, doch geben Resorzindimethyläther und Hydrochinondimethyläther, dann auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol und ihre Aether mit konz. Schwefelsäure gelbe bis orange Lösungen. 2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxytriphenylmethan löst sich in konz. Schwefelsäure sogar mit kirschroter Farbe<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu J. Thiele, A. **415**, 257 ff. [1918]. <sup>2)</sup> S. Hilpert u. L. Wolf, B. **46**, 2215 [1913]. <sup>3)</sup> R. Scholl, Ch. Seer u. R. Weitzenböck, B. **43**, 2205 [1910].

<sup>4)</sup> H. Kauffmann u. A. Beißwenger, B. **36**, 561 [1903]. <sup>5)</sup> H. Kauffmann u. F. Kieser, B. **45**, 2333 [1912].

Von Pfeiffer und Wizinger<sup>1)</sup> liegen Angaben über die Halochromieerscheinungen der Diaryläthylene des Typus



vor. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

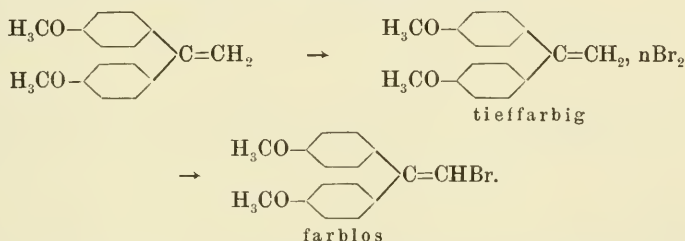
	10 mg Subst., 2 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 mg Subst., 2 ccm Benzol, 4 Tropfen SnCl <sub>4</sub>	Feste Substanz gegen Br <sub>2</sub>
	zitronengelb	farblos	farblos
	tiefgelb	gelb	farblos
	rotorange	rotorange	farblos
	tieforange	tiefrot	tiefblauviolett
	karminrot	rotorange	tiefviolett
	karminrot	hellrotorange	tiefviolett
	tiefviolett	tiefviolett	tiefviolett (rotstichig)
	karmin	rosa	violett
	lila (relativ hell)	farblos	farblos

<sup>1)</sup> R. Wizinger, Dissertation, Bonn 1924.

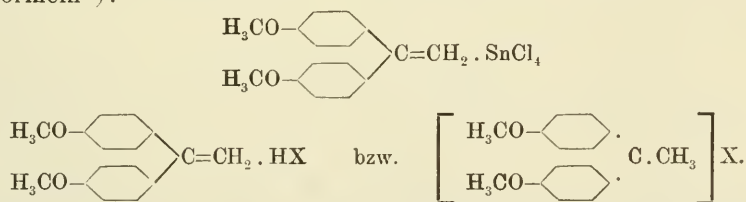
Wir entnehmen ihr, daß die Farbenreaktionen mit konz. Schwefelsäure, Zinntetrachlorid und Brom weitgehend parallel gehen, so daß sie auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sind.

Der Grundkörper der Reihe, das unsymmetrische Diphenyläthylen, gibt mit  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hellgelb gefärbte Lösungen, deren Farbe durch Kernmethylierung, besonders stark aber durch Kernmethoxylierung vertieft wird. Die Halochromiefarben des Dianisyläthylens ändern sich durch Methylieren des Methylenrestes nur wenig, dagegen werden sie durch Einführung eines Bromatoms in diese Gruppe erheblich vertieft, um bei Einführung eines zweiten Bromatoms wieder abzunehmen. Sobald auch noch die Kerne bromiert sind, verschwinden die Farbenreaktionen fast ganz.

Die Farbenreaktionen mit Brom treten nur dann auf, wenn man die festen Verbindungen Bromdämpfen aussetzt; die so entstehenden Molekülverbindungen (sie wurden noch nicht in reinem Zustand gefaßt) sind die Vorstufen der Bromierung; die Farben verschwinden bald wieder, es hinterbleiben die farblosen Bromierungsprodukte:



Die Konstitution der farbigen Molekülverbindungen der Diaryläthylene wird wohl dahin zu deuten sein, daß sich die Addenden nebenvalenzartig an den Kohlenstoff des Methylenrestes addieren, entsprechend den Formeln <sup>1)</sup>:

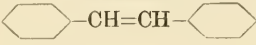
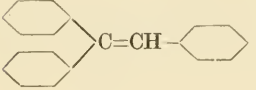
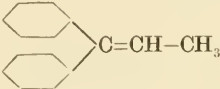

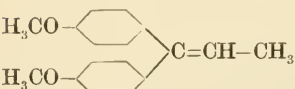
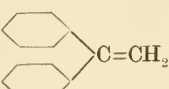
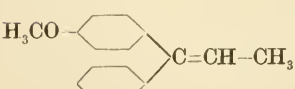


Es besteht also eine weitgehende Parallele zwischen den Molekülverbindungen der Äthylene  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  und denen der Ketone  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ .

Eine sehr schöne Untersuchungsreihe über die Halochromie der Äthylenverbindungen verdanken wir einer Arbeit von Skraup und Freundlich <sup>2)</sup>, in der auch zum ersten Male auf kolorimetrischem Wege Dissoziationskonstanten der farbigen Molekülverbindungen in Benzollösung

<sup>1)</sup> Die Zahl der addierten Moleküle ist willkürlich gewählt. <sup>2)</sup> S. Skraup u. L. Freundlich, A. 431, 243 [1923].

bestimmt sind. Eine Isolierung der Molekülverbindungen gelang auch diesen Autoren nicht. Aus der folgenden Tabelle ersieht man den großen Einfluß, den die einzelnen Substituenten auf die Größe der Dissoziationskonstante, also auf die Festigkeit der gegenseitigen Bindung der Komponenten ausüben (je größer die Dissoziationskonstante, um so weniger fest die Bindung):

	Dissoziationskonstante $K$ der Verbindungen mit		Farbe der Verbindungen mit	
	$\text{SnCl}_4$	$\text{SnBr}_4$	$\text{SnCl}_4$	$\text{SnBr}_4$
	23,8	—	gelb	—
	6,74	23,8	orangestichig gelb	orange
	2,75	12,8	gelb	orangestichig gelb
	— <sup>1)</sup>	1,61	—	gelb
	— <sup>1)</sup>	0,553	—	rot
	0,193	—	grünstichig gelb	—
	0,0251	0,114	orange	rotorange

Eine Parallele zwischen Farbtiefe und Festigkeit der Bindung existiert bei diesen Molekülverbindungen, die in Lösung stets auf 1 Mol. des Aethylenkörpers 1 Mol.  $\text{SnCl}_4$  bzw.  $\text{SnBr}_4$  enthalten, nicht.

Isolierte Verbindungen der Aethylenkohlenwasserstoffe.

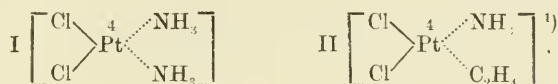
Die bisher isolierten Metallsalzverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe leiten sich im wesentlichen vom Aethylen selbst ab. Ihnen schließen sich einige wenige Verbindungen homologer Aethylene an.

<sup>1)</sup> Verharzung.

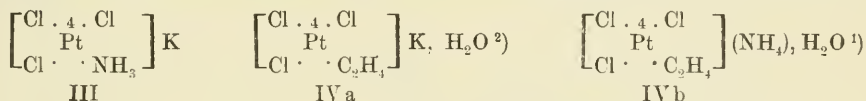


Besonders gut charakterisiert sind die Verbindungen des Aethylens mit Platinsalzen; in ihnen tritt Aethylen ausnahmslos koordinativ einwertig auf, stellt sich also ganz dem Ammoniak an die Seite.

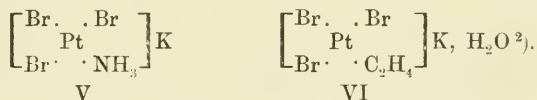
Dem Dichloro-diamminplatin (I) entspricht vollständig das Dichloro-ammin-äthylenplatin (II):



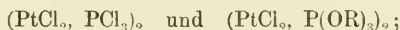
dem Trichloroamminplatoat (III) das Trichloroäthylenplatoat (IV a bzw. IV b):



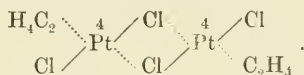
und dem Tribromoamminplatoat (V) das Tribromoäthylenplatoat (VI):



Eine besondere Stellung nimmt die Aethylenverbindung  $\text{PtCl}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ <sup>1)</sup> ein; sie erinnert in ihrer Zusammensetzung an die Verbindungen:



vielleicht ist auch ihre Formel zu verdoppeln und folgendermaßen zu schreiben (siehe hierzu auch die entsprechenden CO-Verbindungen der Salze  $\text{PtX}_2$ ):



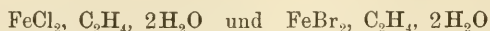
Die Verbindung addiert leicht Ammoniak und Alkalisalze und geht so in die ersterwähnten Komplexverbindungen über.

Dem Chloroplatat  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{NH}_4$  gleicht die Iridiumverbindung  $[\text{IrCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{NH}_4$ <sup>3)</sup>; dagegen gehört das Iridiumsals  $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2](\text{NH}_4)_2$ <sup>3)</sup> einem Typus an, der in der Platinreihe fehlt.

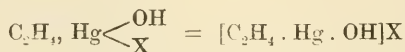
Während in diesen Platin- und Iridiumsalsen die Aethylenmoleküle recht fest gebunden sind, haben wir in der Manchotschen Verbindung<sup>4)</sup> des Kupferchlorürs  $\text{CuCl}, \text{C}_2\text{H}_4, n\text{H}_2\text{O}$  eine leicht zersetzliche Substanz vor uns, die manche Analogien zu der Aethylenverbindung des Hämoglobins zeigt.

<sup>1)</sup> W. C. Zeise, P. 21, 497, 542 [1831]; 40, 234 [1837]; K. Birnbaum, A. 145, 69 [1868]; S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. 24, 153 [1900]. <sup>2)</sup> C. Chojnacki, Z. 1870, 421; J. 18 510. <sup>3)</sup> S. Sadtler, Bl. [2] 17, 54 [1872]; C. 1872, 156; Beilst. III, Bd. I, 113. <sup>4)</sup> W. Manchot u. W. Brandt, A. 370, 286 [1910].

Die in der Literatur beschriebenen äthylenhaltigen Eisensalze

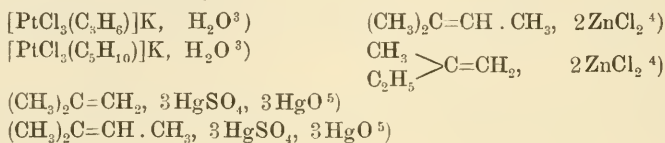


existieren nach Manchot und Haas<sup>1)</sup> nicht, dagegen müssen nach Manchot<sup>2)</sup> die bekannten Quecksilberverbindungen des Aethylens als Molekülverbindungen der Formel



aufgefaßt werden.

Von Additionsprodukten homologer Aethylene habe ich in der Literatur nur die Verbindungen

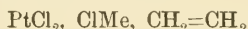


auffinden können.

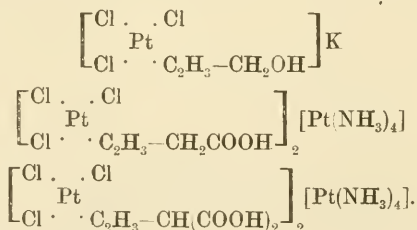
Einige recht interessante Additionsprodukte von Platinsalzen an Allyl-derivate: Allylalkohol, Allylessigsäure und Allylmalonsäure, verdanken wir den Arbeiten von Biilmann<sup>6)</sup>. Sie entsprechen der empirischen Formel:



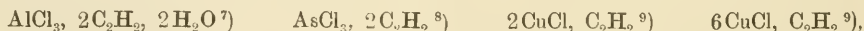
und sind ganz den Aethylenverbindungen:



an die Seite zu stellen, so daß wir sie konstitutionell folgendermaßen schreiben müssen:



Auf die Metallsalzverbindungen der Azetylene soll hier nicht näher eingegangen werden, da wir nicht wissen, ob die beschriebenen Additionsprodukte, z. B.



<sup>1)</sup> W. Manchot u. J. Haas, B. 45, 3052 [1912]. <sup>2)</sup> W. Manchot, A. 420, 170 [1920]; B. 53, 984 [1920]; 54, 571 [1921]. <sup>3)</sup> K. Birnbaum, A. 145, 72, 75 [1868]. <sup>4)</sup> J. Kondakow, R. 25, 864 [1892]; R. 26, 1012 [1893]; Beilst. IV, Bd I, 211, 213. <sup>5)</sup> G. Denigès, C. r. 126, 1043, 1045, 1146 [1898]; C. 1898, I, 1166. <sup>6)</sup> E. Biilmann, B. 33, 2196 [1900]; E. Biilmann u. A. G. Andersen, B. 36, 1565 [1903]; E. Biilmann u. Agnes Hoff, Rec. 36, 306 [1917], C. 1917, I, 562. <sup>7)</sup> W. E. Henderson u. W. G. Gangloff, C. 1917, I, 561. <sup>8)</sup> O. A. Dafert, M. 40, 313 [1919]. <sup>9)</sup> Beilst. IV, Bd. I, 240.

wirklich echte Molekülverbindungen sind, oder aber den Merkarbiden an die Seite gestellt werden müssen.

### Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

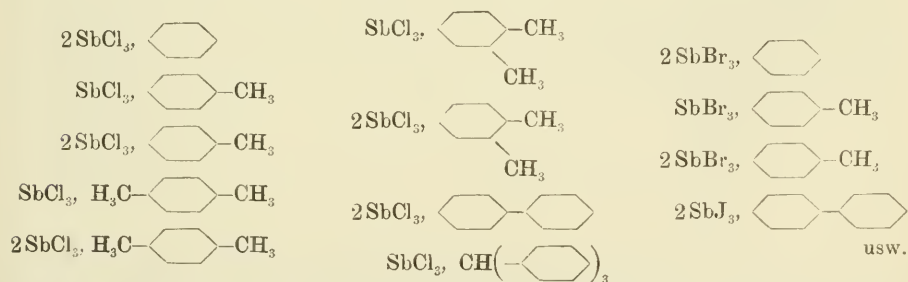
Um die Darstellung von Metallsalzverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe hat sich besonders B. Menschutkin <sup>1)</sup> verdient gemacht. Es gelang ihm durch Aufnahme von Erstarrungskurven, die Zusammensetzung zahlreicher Verbindungen dieser Art einwandfrei festzustellen, dann aber auch zu zeigen, daß einige ältere Angaben der Literatur irrtümlich sind.

Nach Menschutkin <sup>2)</sup> existieren keine Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{MgJ}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlBr}_3$ ; die von Gustavson <sup>3)</sup> beschriebenen flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen der Aluminiumhalogenide, die sog. „Aluminiumhalogenidfermente“, sind nach ihm keine chemischen Individuen.

Auch Kablukow und Ssachanow <sup>4)</sup> haben sich vergeblich bemüht, Aluminiumbromid an Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin und Diphenylmethan, sowie an ihre Halogenderivate zu addieren.

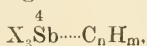
Ob die von Lavaux <sup>5)</sup> beschriebenen Aluminiumchloridverbindungen von Anthrazenkohlenwasserstoffen, die ziemlich beständig sein sollen, wirklich existieren, bedarf nach den Erfahrungen von Menschutkin, Kablukow und Ssachanow noch der näheren Prüfung <sup>6)</sup>.

Im Gegensatz zu den Aluminiumsalzen besitzen nach Menschutkin Antimontrichlorid und Antimontribromid ausgesprochene Affinität zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von den zahlreichen Antimonsalzverbindungen, die bereits bekannt sind, seien hier folgende angeführt:

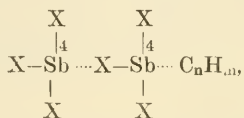


<sup>1)</sup> B. Menschutkin, C. 1910, I, 164—169; 1910, II, 378—382; 1911, II, 751; 1912, I, 408—410, 807; 1912, II, 1438—1439; 1913, I, 805. <sup>2)</sup> B. Menschutkin, C. 1910, I, 167. <sup>3)</sup> G. Gustavson, R. 11, 1841, 2151 [1878]; R. 17, 163 [1884]; J. pr. [2] 68, 209 [1903]; 72, 57 [1905]; C. r. 140, 940 [1905]; C. 1905, I, 1379. <sup>4)</sup> J. Kablukow u. A. Ssachanow, C. 1910, I, 912. <sup>5)</sup> J. Lavaux, C. 1910, II, 1386. <sup>6)</sup> Nach R. Scholl u. Ch. Seer, B. 55, 339 [1922] scheint eine farbige Verbindung von Anthrazen und  $\text{AlCl}_3$  zu bestehen.

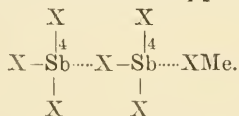
Wie aus dieser Uebersicht hervorgeht, sind die Additionsprodukte alle recht einfach zusammengesetzt. Auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs kommen entweder 1 oder 2 Mol. Antimonsalz, ganz unabhängig davon, wie viele ungesättigte Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoff enthält. Die Konstitution der Verbindungen mit dem Molekularverhältnis 1 : 1 faßt man am besten so auf, daß die Nebenvalezzaffinität des Antimonatoms durch das einheitliche Affinitätsfeld der ungesättigten Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffs abgesättigt wird:



so daß Antimon in diesen Substanzen die Koordinationszahl 4 besitzt. Bei den Verbindungen  $2SbX_3, C_nH_m$  ist anzunehmen, daß das Antimonsalz in bimolekularer Form den Kohlenwasserstoff bindet:



entsprechend der Existenz der Antimondoppelsalze:



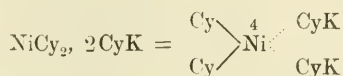
Vergleichende Versuche Menschutkins über das Verhalten von  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  gegen halogenisierte Kohlenwasserstoffe führten zu dem Resultat, daß sich die monohalogenisierten Benzole zwar noch mit Antimonchlorid, aber nicht mehr mit Antimonbromid vereinigen, und daß die dihalogenisierten Kohlenwasserstoffe weder mit Antimonchlorid noch mit Antimonbromid Verbindungen geben. Die Affinität der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird also durch Einführung von Halogenatomen, die Affinität der anorganischen Komponente beim Ersatz von Chlor durch Brom geschwächt. Das letztere Resultat steht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, die bei den Molekülverbindungen der Zinnhalogenide gemacht worden ist<sup>1)</sup>; die stabilsten Verbindungen leiten sich vom Zinntetrachlorid ab, Zinntetrabromid hat weit geringeres Anlagerungsvermögen.

Daß sich nach Menschutkin Zylohexan nicht mit  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  verbindet, ist in Anbetracht des gesättigten Charakters dieses Kohlenwasserstoffs leicht verständlich. Merkwürdig aber ist die Tatsache, daß auch das ausgesprochen ungesättigte Zylohexen kein Antimonsalz addiert.

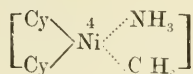
Von Hofmann und Küspert<sup>2)</sup> ist eine recht interessante Kohlenwasserstoffverbindung des Nickelzyanids von der Formel  $NiCy_2, C_6H_6$ ,

<sup>1)</sup> Siehe S. 223. <sup>2)</sup> K. A. Hofmann u. F. Küspert, Z. a. Ch. 15, 206 [1897].

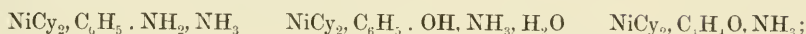
$\text{NH}_3$  aufgefunden worden. Dieser Verbindung wird in Analogie mit dem Doppelzyanid:



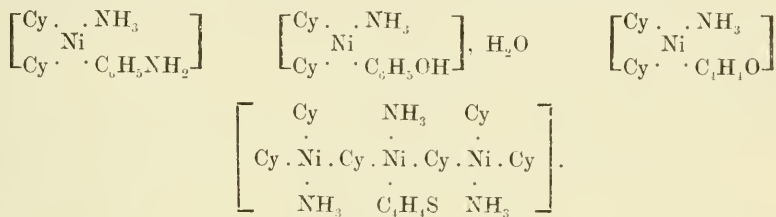
sachgemäß die Konstitutionsformel:



zuerteilt. Ganz entsprechend sind die Verbindungen mit Anilin, Phenol und Furfuran<sup>1)</sup> zusammengesetzt:



nur dem Thiophenkörper  $3\text{NiCy}_2, \text{C}_4\text{H}_4\text{S}, 3\text{NH}_3$  kommt eine abweichende Formel zu. Auch bei diesen Additionsprodukten wird es sich um Affinitätsabsättigungen am Kohlenstoff handeln, gemäß den Formeln:



## b) Kohlenoxydverbindungen.

Bis vor kurzem kannte man nur die von Schützenberger entdeckten Verbindungen des Kohlenoxyds mit Platinsalzen. Heute wissen wir durch die Untersuchungen von Manchot und seinen Mitarbeitern, daß die Salze einer ganzen Anzahl von Schwermetallen mehr oder weniger stabile Kohlenoxydverbindungen geben. Die Elemente der benachbarten Familien des Eisens, Kobalts und Kupfers, denen sich noch das Quecksilber anschließt:

Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
Os	Ir	Pt	Au
			Hg.

sind sämtlich in kohlenoxydhaltige Salze übergeführt worden<sup>2)</sup>.

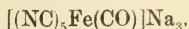
Bei weitem am wichtigsten von diesen Kohlenoxydverbindungen ist das Kohlenoxyd-Hämoglobin, eine typische Molekülverbindung, in der das Kohlenoxyd an Eisen gebunden ist. Eine synthetisch leicht zu-

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann u. H. Arnoldi, B. 39, 339 [1906].

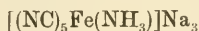
<sup>2)</sup> Die älteren Literaturangaben über CO-Verbindungen des Palladiums sind irrtümlich; W. Manchot, B. 58, 2518 [1925]; siehe hierzu W. Manchot u. J. König, B. 59, 883 [1926] über die wirkliche Verb. von  $\text{PdCl}_2$  und CO.



gängliche Eisen-Kohlenoxydverbindung ist das Kohlenoxyd-Ferroyannatrium<sup>1)</sup>:

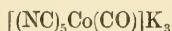


welches durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die wäßrige Lösung von Amminprussidnatrium:



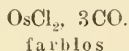
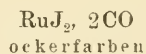
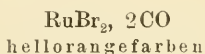
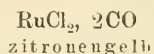
entsteht und auch als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Reinigungsmassen der Gasfabriken auftritt; in ihm ist das Kohlenoxyd recht fest gebunden.

Dem Kohlenoxyd-Ferroyannatrium schließt sich ganz das Kohlenoxyd-Kobaltozyankalium:



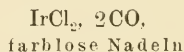
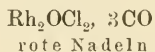
an, welches wie ersteres ein lockeres, mikrokristallinisches, weißes Pulver bildet<sup>2)</sup>.

Außerordentlich beständig sind auch die Kohlenoxydverbindungen der Ruthenium-<sup>3)</sup> und Osmiumsalze<sup>4)</sup>:



Sie entstehen durch Einwirkung von Kohlenoxyd in der Wärme auf die Ruthenium- und Osmiumsalze  $\text{RuX}_3$  und  $\text{OsX}_3$  unter Abspaltung von Halogen.

Viel lockerer sitzt das Kohlenoxyd in den Verbindungen des Rhodiums<sup>5)</sup> und Iridiums<sup>6)</sup>:



die sich ebenfalls aus den Trichloriden der Metalle mit Kohlenoxyd bilden.

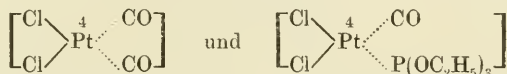
Um so bemerkenswerter aber ist es, daß wir beim Platin<sup>7)</sup> wieder sehr stabilen Kohlenoxydverbindungen begegnen, die zunächst tabellarisch angeführt seien:

<sup>1)</sup> W. Manchot, E. Merry u. P. Woringen, B. 45, 2869 [1912]; W. Manchot u. P. Woringen, B. 46, 3514 [1913]. <sup>2)</sup> W. Manchot u. H. Gall, B. 59, 1056 [1926]. <sup>3)</sup> W. Manchot u. J. König, B. 57, 2130 [1924]. <sup>4)</sup> W. Manchot u. J. König, B. 58, 229 [1925]. <sup>5)</sup> W. Manchot u. J. König, B. 58, 2173 [1925]. <sup>6)</sup> W. Manchot u. H. Gall, B. 58, 232 [1925]. <sup>7)</sup> P. Schützenberger, Bl. [2] 10, 188 [1868]; J. 1870, 381; F. Mylius u. F. Foerster, B. 24, 2426 [1891]; W. Pullinger, B. 24, 2291 [1891]; W. Manchot, B. 58, 2518 [1925].

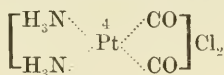
PtCl <sub>2</sub> , CO	PtCl <sub>2</sub> , CO, P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	PtCl <sub>3</sub> Me, CO
PtBr <sub>2</sub> , CO	PtCl <sub>2</sub> , 2 CO	PtBr <sub>3</sub> Me, CO
PtJ <sub>2</sub> , CO	PtCl <sub>2</sub> , 2 CO, 2 NH <sub>3</sub>	PtJ <sub>3</sub> Me, CO
PtS, CO	2 PtCl <sub>2</sub> , 3 CO	Pt(SCN) <sub>3</sub> Me, CO.

Ueber die Konstitution dieser Verbindungen können wir mit einiger Wahrscheinlichkeit folgendes aussagen:

In den beiden Verbindungen, die auf 1 Mol. PtCl<sub>2</sub> 2 Mol. eines Addenden enthalten, liegen wohl die nichtionogenen Komplexe:

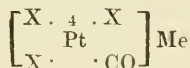


vor, während die Verbindung PtCl<sub>2</sub>, 2 CO, 2 NH<sub>3</sub> als Einlagerungsverbindung, also als Dikohlenoxyd-diammin-platochlorid:

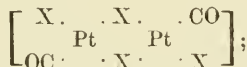


zu formulieren ist.

Den vier Komplexsalzen PtX<sub>3</sub>Me, CO werden wir die Formel:

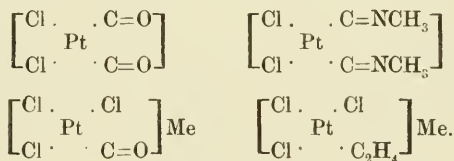


geben, den Verbindungen mit 1 Mol. CO auf 1 Mol. PtX<sub>2</sub> die zweikernige Formel:



dagegen müssen wir die Frage nach der Konstitution der beiden Verbindungen PtS, CO und 2 PtCl<sub>2</sub>, 3 CO noch offen lassen.

Unverkennbar existieren einfache Beziehungen zwischen diesen Kohlenoxydverbindungen und den Vereinigungen der Platinsalze mit Karbylaminen und Aethylenkohlenwasserstoffen:



Eine eingehende Untersuchung des ganzen Gebiets wäre von großer Wichtigkeit.

Daß auch das Platinmetall Palladium eine Kohlenoxydverbindung gibt (in Form des Chlorids), konnte in jüngster Zeit von Manchot und König<sup>1)</sup> gezeigt werden, welche die Verbindung:

beschreiben. PdCl<sub>2</sub>, CO

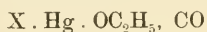
<sup>1)</sup> W. Manchot u. J. König, B. 59, 833 [1926].

Während in allen bisher besprochenen Kohlenoxydverbindungen das Metall in zweiwertigem Zustand vorliegt, geben die Elemente der Kupferfamilie und das benachbarte Nickel nur in einwertigem Zustand entsprechende Verbindungen, von denen bisher die folgenden beschrieben worden sind:

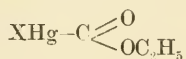
$\text{CuCl, CO, 2H}_2\text{O}^{1) 4)}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{CO}^{2)}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_3(\text{CO})]\text{K}_2^{5)}$ .
farblose Blättchen	(nur in Lsg. bekannt)	
$\text{Cu}_2\text{SO}_4, 2\text{CO}^{3)}$	$\text{AuCl, CO}^{5)}$	
	farblose Kriställchen	

Sie sind sämtlich leicht zersetzlich, enthalten also das Kohlenoxyd sehr locker gebunden; von ihnen spielt das Kohlenoxyd-Kupferchlorür, welches in Lösung im Gleichgewicht mit seinen Komponenten steht, eine wichtige Rolle in der Gasanalyse; auf seiner Existenz beruht die Absorptionsfähigkeit salzsaurer und ammoniakalischer Kupferchlorürlösungen für Kohlenoxyd.

Eine besondere Stellung nehmen die Kohlenoxydverbindungen der Quecksilbersalze ein, sie entsprechen der empirischen Formel:



und entstehen nach Schoeller und seinen Mitarbeitern<sup>6)</sup> durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine alkoholische Quecksilberazetatlösung und doppelten Umsatz des primär gebildeten Azetats der Reihe mit Alkalihalogeniden. Während nun die Entdecker dieser Verbindungen der Ansicht sind, daß sie valenzmäßig nach der Formel



geschrieben werden müssen, führt Manchot<sup>7)</sup> triftige Gründe dafür an, daß wir es mit typischen Molekülverbindungen zu tun haben, die wichtige Zwischenprodukte für weitere Umsatzreaktionen sind.

Zu den Molekülverbindungen des Kohlenoxyds müssen wir auch die Metallkarbonyle rechnen, bei denen wir es, wie bei den Metallsalzverbindungen des Kohlenoxyds, mit einer Restaffinitätsabsättigung zwischen Metall und Kohlenoxyd zu tun haben.

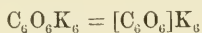
<sup>1)</sup> Wasserfreies CuCl verbindet sich nicht mit Kohlenoxyd. <sup>2)</sup> Eine Lösung von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in starker Schwefelsäure absorbiert pro Mol Salz im Maximum 0,86 Mole Kohlenoxyd; W. Manchot, J. König u. H. Gall, B. **57**, 1157 [1924]. <sup>3)</sup> Die Stabilität von  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  wird durch die Addition von CO erhöht. <sup>4)</sup> W. Manchot u. J. N. Friend, A. **359**, 101 [1908]. <sup>5)</sup> W. Manchot u. H. Gall, B. **59**, 1060 [1926]. <sup>6)</sup> W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers, B. **46**, 2864 [1913]; **53**, 62 [1920]; W. Schoeller, B. **53**, 2144 [1920]. <sup>7)</sup> W. Manchot, B. **53**, 984 [1920]; **54**, 571 [1921].

Wie die folgende Uebersicht zeigt <sup>1)</sup>:

$\text{Fe}(\text{CO})_4$ grüne Kristalle bei 140° zerfallend	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ bernsteingelbe Flüssigkeit Kp. = 103°	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ goldfarbene Kristalle bei 1000° zerfallend
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ farblose Flüssigkeit Kp. = 43°, Schm. = -25°	$\text{Co}(\text{CO})_4$ orangefarbene Kristalle Schm. = 51°	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ schwarze Kristalle Zers. bei 60°
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ weiße Kristalle leicht sublimierend	$\text{Ru}(\text{CO})_2$ braun, amorph	$\text{Ru}(\text{CO})_n$ rosa- bis orangefarbene Kristalle

leiten sie sich von den Metallen Fe, Co, Ni, Mo und Ru ab, von denen die meisten auch in Form von Salzen Kohlenoxyd addieren.

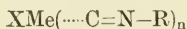
Einer ganz anderen Verbindungsklasse gehört das Kohlenoxydkalium <sup>2)</sup> an. Hier liegt eine salzartige Verbindung (Hexaoxybenzolkalium) vor, der die Formel:



zukommt. Erst eine weitere Untersuchung kann zeigen, ob wir zwei große Gruppen von Kohlenoxyd addierenden Metallen unterscheiden müssen, solche, die mit Kohlenoxyd Molekülverbindungen geben, und solche, die mit ihnen salzartige Verbindungen liefern <sup>3)</sup>.

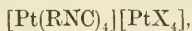
### c) Verbindungen der Karbylamine.

Von den Karbylaminen leiten sich recht stabile Komplexverbindungen ab. Indem wir ihnen die allgemeine Konstitutionsformel

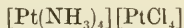


geben, nehmen wir an, daß die Nebervalenzbindung vom Kohlenstoffatom des Karbylamins ausgeht, dessen stark ungesättigte Natur ja einwandfrei feststeht.

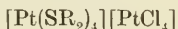
Die Karbylaminplatosalze entsprechen meist der empirischen Formel  $\text{PtX}_2, 2\text{RNC}$ ; sie treten in zwei isomeren Formen auf, einer farblosen monomolekularen, verwandt den Verbindungen  $\text{X}_2\text{Pt}(\cdots\text{NH}_3)_2$  und  $\text{X}_2\text{Pt}(\cdots\text{SR}_2)_2$  und einer tieffarbigen bimolekularen:



die dem grünen Magnusschen Salz:



und den tieffarbigen Sulfidverbindungen:



<sup>1)</sup> Nach Fr. Ephraim. Anorganische Chemie, Aufl. II u. III, S. 630.

<sup>2)</sup> J. Liebig, A. 11, 182 [1834]; R. Nietzki u. Th. Benckiser, B. 18, 1833 [1885]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu die Arbeit von A. Joannis, C. r. 116, 1520 [1893] über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine stark abgekühlte Lösung der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak.

an die Seite zu stellen ist. Die farbige dimolekulare Form ist im allgemeinen die labile, sie geht beim Erhitzen in die farblose monomolekulare über.

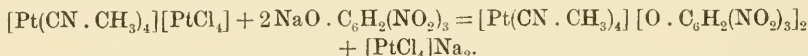
Den experimentellen Beweis für diese Theorie der isomeren Karbylaminplatosalze, von denen hier die wichtigsten angeführt seien:

$[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NC})_2\text{Cl}_2]$ farblos	$[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NC})_4][\text{PtCl}_4]$ rot
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2\text{Cl}_2]$ farblos	$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_4][\text{PtCl}_4]$ violett
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2\text{Br}_2]$ farblos	$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_4][\text{PtBr}_4]$ braunviolett
$[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{Cl}_2]$ gelb	$[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_4][\text{PtCl}_4]$ hochrot,

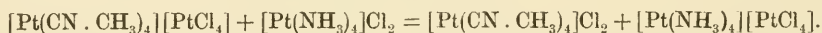
verdanken wir Tschugajeff und Teearu<sup>1)</sup>. Nehmen wir als Beispiel ihrer Beweisführung die isomeren Methylkarbylaminplatosalze:



In dem fleischroten Salz, dem direkten Einwirkungsprodukt von Methylkarbylamin auf Kaliumchloroplatolat, sind nach Tschugajeff und Teearu zwei komplexe Radikale enthalten, das positive  $[\text{Pt}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_4]$  und das negative  $[\text{PtCl}_4]$ ; beide lassen sich in Form charakteristischer Salze isolieren. Natriumpikrat bewirkt in der konzentrierten wäßrigen Lösung des roten Salzes eine reichliche Ausscheidung des kristallinen Pikrats  $[\text{Pt}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_4][\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2$ :



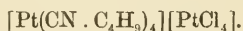
Gibt man zur wäßrigen Lösung des komplexen Salzes Tetramminplatochlorid, so entsteht sofort, in theoretisch berechneter Menge, das grüne Magnussche Salz:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ :



Damit ist die Konstitution des roten Salzes überzeugend festgelegt. Wird dieses Salz auf höhere Temperatur erwärmt, so wandelt es sich in eine farblose isomere Form um, die bei 232° schmilzt. Hier liegt jedenfalls ein monomolekulares Produkt der Formel  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_2$  vor, denn diese Verbindung gibt weder mit Tetramminplatochlorid noch mit Pikrinsäure eine doppelte Umsatzreaktion. Beim Behandeln mit Karbylamin und Wasser geht sie glatt in das Tetrakarbylaminplatochlorid  $[\text{Pt}(\text{CN} \cdot \text{CH}_3)_4]\text{Cl}_2$  über:



Ein besonders interessantes Verhalten zeigt das hochrote Salz:

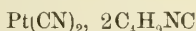


Wird es mit überschüssigem Nitril und Wasser geschüttelt, und wird die

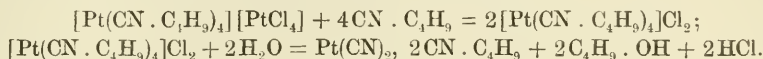
<sup>1)</sup> L. Tschugajeff u. P. Teearu, B. 47, 568 [1914]; 47, 2643 [1914]; siehe auch K. A. Hofmann u. G. Bugge, B. 40, 1772 [1907]; L. Ramberg, B. 40, 2578 [1907].



entstandene Lösung dann erwärmt, so entsteht eine gelbe kristallinische Verbindung, die chlorfrei ist und die Formel



besitzt; ihre Bildungsweise ist offenbar folgende:



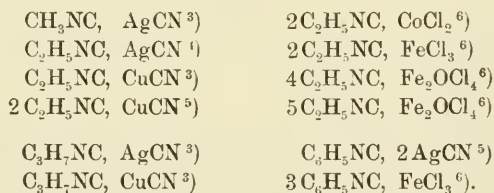
Dieses Platozyanid-Additionsprodukt läßt sich auch direkt aus Zyanplatin  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  und Tertiärbutylkarbylamin darstellen; hierbei entsteht gleichzeitig ein rot gefärbtes isomeres Salz, welches sich durch Erhitzen in die gelbe Form umwandelt.

Tschugajeff und Teearu begründen die Ansicht, daß die beiden Modifikationen des Salzes  $\text{Pt}(\text{CN})_2, 2\text{CN} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$  in derselben Beziehung zueinander stehen, wie die farblose und farbige Form der oben erwähnten Chloride und Bromide. Vor allem ist ihre Bemerkung von Wichtigkeit, daß die gelbe Form den elektrischen Strom in wäßriger Lösung nicht leitet, also ein typischer Nichtelektrolyt ist.

Außer den bisher erwähnten einkernigen Komplexverbindungen des Platins mit Karbylaminen lassen sich noch verhältnismäßig stabile zweikernige Verbindungen herstellen<sup>1)</sup>, bei denen Hydrazinreste je zwei Platinatome miteinander verknüpfen<sup>2)</sup>. Sie sind tiefrot gefärbt und entsprechen der Formel (Platin koordinativ sechswertig):



Von den übrigen Metallsalzverbindungen der Karbylamine seien hier nur die empirischen Formeln mitgeteilt:



### 13. Affinitätsabsättigung am Zinn.

Durch die Darstellung und Untersuchung der Molekülverbindungen organischer Zinnhalogenide ließ sich die Koordinationszahl 6 für Zinn

<sup>1)</sup> Die Begriffe einkernig und zweikernig beziehen sich hier auf die Komplexionen.

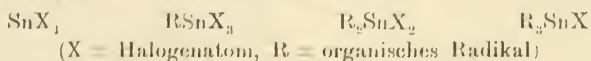
<sup>2)</sup> L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa u. A. Posnjak, Z. a. Ch. **148**, 37 [1925]. <sup>3)</sup> H. Guillemard, A. ch. [8] **14**, 424 [1908]. <sup>4)</sup> E. Meyer, J. pr. [1] **68**, 285 [1856]. <sup>5)</sup> K. A. Hofmann u. G. Bugge, B. **40**, 1772 [1907].

<sup>6)</sup> K. A. Hofmann u. G. Bugge, B. **40**, 3759 [1907].

auf sichere experimentelle Basis stellen; auch konnte die Abhängigkeit der Stärke der Restaffinitäten des Zinns von der Natur der an Zinn gebundenen Atome und Radikale näher bestimmt und die moderne Theorie der Doppelsalze ganz wesentlich gestützt werden. Eine vollständige Aufzählung der bisher dargestellten Verbindungen der Zinnhalogenide soll unterbleiben; dagegen soll gezeigt werden, wie die einzelnen theoretischen Ziele erreicht worden sind, so daß sich ohnehin Gelegenheit bietet, die wichtigsten hierhergehörigen Verbindungen kennenzulernen.

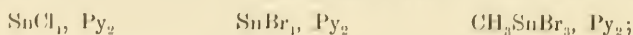
### a) Die Koordinationszahl des Zinns<sup>1)</sup>.

Die Bestimmung der Koordinationszahl des Zinns wurde mit den Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide



durchgeführt. Die Methodik der Untersuchung, die wegen der Unbeständigkeit der Verbindungen gegen Wasser ganz wesentlich von der Arbeitsweise bei den Metallammoniaksalzen des Kobalts, Chroms und Platins abweicht, ergibt sich ohne weiteres aus dem Folgenden.

Wir beschränken unsere Betrachtungen zunächst auf die Zinnchloride und Zinnbromide; die Zinnjodide zeigen besondere Verhältnisse, die erst am Schluß erörtert werden sollen. Ueber die Darstellung der einzelnen Molekülverbindungen sei nur angegeben, daß sie durch direkte Vereinigung der Komponenten entstehen; die meisten von ihnen lassen sich aus überschüssigem Pyridin bei Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit gut umkristallisieren und bilden dann farblose, glänzende Kristalle mit charakteristischem Schmelzpunkt. Nicht umkristallisierbar sind die drei Verbindungen



sie stellen weiße amorphe Pulver dar, die mit Ausnahme von  $\text{CH}_3\text{SnBr}_3$ ,  $\text{Py}_2$  beim Erhitzen nicht schmelzen.

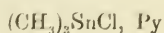
Ueber die Zusammensetzung der Pyridinverbindungen der Zinntetrahalogenide, der Monomethylzinntrihalogenide und der Dialkylzinn-dihalogenide, die sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind, orientiert folgende Tabelle:

$\text{SnCl}_4, \text{Py}_2$ unschmelzbar	$\text{SnBr}_4, \text{Py}_2$ unschmelzbar	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$ F. = 135°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_2$ F. = 140°
$\text{CH}_3\text{SnCl}_3, \text{Py}_2$ unschmelzbar	$\text{CH}_3\text{SnBr}_3, \text{Py}_2$ F. = ca. 203°	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$ F. = 114°	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_2$ F. = 128°
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$ F. = ca. 163°	$(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_2$ F. = ca. 172°	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$ F. = 66°	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_2$ F. = 78°

<sup>1)</sup> A. Werner u. P. Pfeiffer, Z. an. Ch. 17, 82 [1898]; P. Pfeiffer, Z. an. Ch. 71, 97 [1911].

Wir entnehmen ihr, daß in all diesen Fällen 1 Mol. des Zinnhalogenids 2 Mol. Pyridin addiert, ganz unabhängig davon, ob das Halogenid 4, 3 oder 2 Halogenatome enthält.

Eine Aenderung der Zahl addierter Pyridinmoleküle tritt erst ein, wenn wir zu den Trialkylzinmonohalogeniden übergehen. Trimethylzinmonochlorid nimmt nur ein Molekül Pyridin auf und geht so in das Additionsprodukt



über<sup>1)</sup>.

Tetramethylzinn und Tetraäthylzinn addieren überhaupt kein Pyridin mehr.

In der aromatischen Reihe konstatieren wir folgendes:

Diphenylzinnechlorid und Diphenylzinnebromid kristallisieren aus Pyridin in Form farbloser Additionsprodukte, denen die Formeln  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_4$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_4$  zukommen. An freier Luft und im Exsikkator verwittern sie schnell; hierbei gehen sie unter Abgabe von 2 Mol. Pyridin in die beiden Verbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_2$  über, die nun ihrerseits vakuumstabil sind.

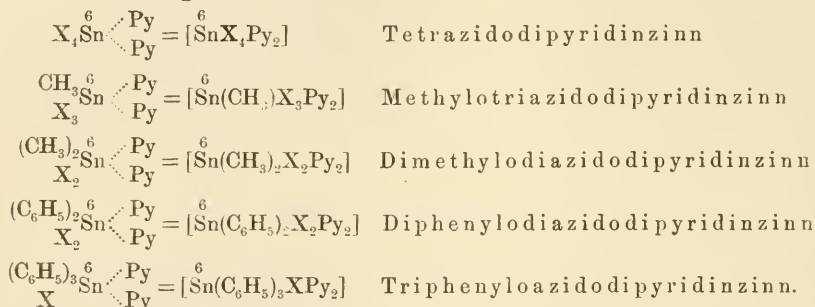
Aus den Lösungen der Triphenylzinnehalogenide  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr}$  in wenig Pyridin scheiden sich beim Verdunsten allmählich schöne farblose Kristalle ab, in denen die Additionsprodukte  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}, \text{Py}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr}, \text{Py}_2$  vorliegen. Während aber die bisher erwähnten Dipyridinverbindungen, auch die der Diphenylreihe, recht stabile Substanzen darstellen, sind die beiden Additionsprodukte der Monohalogenidreihe außerordentlich leicht zersetzlich; sie verlieren in wenigen Tagen ihren gesamten Pyridingehalt. Dieses Resultat ist um so bemerkenswerter, als Tetraphenylzinn sich überhaupt nicht mehr mit Pyridin verbindet, so daß die Stärke der Restaffinitäten des Zinns von den Diphenylzinnehalogeniden zum Tetraphenylzinn abnimmt (siehe auch Abschnitt b).

Zusammenfassend sehen wir, daß die untersuchten Zinnmonohalogenide, -dihalogenide, -trihalogenide und -tetrahalogenide fast ausnahmslos (abgesehen vom Trimethylzinnechlorid) Additionsprodukte mit zwei Molekülen Pyridin geben, und daß sich nur von den Diphenylzinnehalogeniden außerdem noch Verbindungen mit mehr als zwei Pyridinmolekülen ableiten.

Da hiernach die Zahl der im Zinnhalogenid vorhandenen Halogenatome keinen bestimmenden Einfluß auf die Zahl addierter Pyridinmoleküle ausübt, so können diese nicht zwischen das Zinnatom und die Halogenatome eingelagert oder an letztere addiert sein; wir müssen vielmehr annehmen, daß reine Anlagerungsverbindungen (im Sinne der Wernerschen Definition) vorliegen, daß also die Pyridinmoleküle in direkter

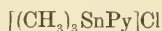
<sup>1)</sup> Ch. A. Kraus u. W. N. Greer, C. 1924, I, 2094.

koordinativer Bindung mit dem Zinnatom stehen und so die freien Koordinationsstellen desselben besetzen. Mithin werden wir den Additionsprodukten die folgenden Konstitutionsformeln zuschreiben <sup>1)</sup>:



Aus diesen Formeln können wir ohne weiteres die Koordinationszahl des Zinns ablesen. Da in allen erwähnten Verbindungen mit dem zentralen Zinnatom 6 Atome bzw. Atomgruppen in Verbindung stehen, sei es durch Haupt- oder durch Nebenvaleanzkräfte, so beträgt die Koordinationszahl des Zinns 6 <sup>2)</sup>. Daß hiermit auch die Zusammensetzung der zahlreichen Doppelsalze des Zinns in bester Uebereinstimmung steht, werden wir weiter unten sehen.

Die Tatsache, daß  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  (im Gegensatz zur entsprechenden Phenylverbindung) nur ein Molekül Pyridin anlagert, ist entweder darauf zurückzuführen, daß eine koordinativ ungesättigte Verbindung vorliegt, wofür die Existenz von  $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  <sup>3)</sup> sprechen könnte, oder aber darauf, daß wir es in diesem besonderen Fall mit einer Einlagerungsverbindung von der Formel



zu tun haben. Die letztere Annahme ist in Anbetracht der von Kraus und Greer <sup>3)</sup> nachgewiesenen salzartigen Natur der Ammoniak- und Aminverbindungen der Trimethyl- und Triäthylzinnhalogenide die wahrscheinlichere.

Die Untersuchung der Pyridinverbindungen der Zinnjodide ergab ganz unerwartete Resultate.

Die Dialkylzinnjodide  $(\text{CH}_3)_2\text{SnJ}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2$  schließen sich allerdings noch ganz den Dialkylzinnchloriden und -bromiden an <sup>4)</sup>; sie

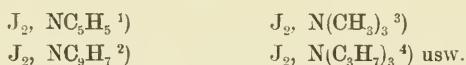
<sup>1)</sup> Ueber die Bindung der beiden überschüssigen Pyridinmoleküle in den Verbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnX}_2$ ,  $\text{Py}_4$  läßt sich nichts mit Sicherheit aussagen. <sup>2)</sup> Diese Zahl 6 finden wir auch in den Chinolin- und Anilinverbindungen der Dialkylzinnndihalogenide (P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 133, 91 [1924]) und in den Anilinverbindungen der Zinntetrahalogenide  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SnBr}_4$  (W. Hieber und R. Wagner, A. 444, 256 [1925]). <sup>3)</sup> Ch. A. Kraus u. W. N. Greer, C. 1924, 1, 2094; Ch. A. Kraus und W. V. Sessions, Am. Soc. 47, 2362 [1925]. <sup>4)</sup> Die Trialkylzinnmonoiodide  $\text{R}_3\text{SnJ}$  addieren, wie die entsprechenden Chloride ein Molekül Pyridin, also auch hier Uebereinstimmung (Kraus u. Greer, l. c.).



geben Additionsprodukte mit 2 Mol. Pyridin, die weder neben Chlorkalzium noch neben Pyridin ihre Zusammensetzung wesentlich ändern, also wohl die Konstitutionsformeln  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnJ}_2\text{Py}_2]$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2\text{Py}_2]$  besitzen. Dagegen nehmen Monomethylzinnjodid und Zinntetrajodid den entsprechenden Chloriden und Bromiden gegenüber eine ausgesprochene Sonderstellung ein. Monomethylzinnjodid addiert in einer Pyridinatmosphäre mindestens 6 Mol. Pyridin, während Zinntetrajodid unter den gleichen Bedingungen 10 Mol. desamins aufnimmt. Es entstehen so labile, pyridinreiche Verbindungen, die neben Chlorkalzium wieder einen Teil ihres Pyridingehalts verlieren, indem die recht stabilen Verbindungen  $\text{CH}_3 \cdot \text{SnJ}_3$ ,  $\text{Py}_4$  und  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{Py}_5$  zurückbleiben.

Während also die Zinnchloride und Zinnbromide im allgemeinen die gleiche Zahl von Pyridinmolekülen aufnehmen, ganz unabhängig von der Zahl vorhandener Halogenatome, hängt bei den Zinnjodiden die Zahl addierter Pyridinmoleküle von der Zahl der Jodatome ab. Dieser Unterschied ist nur dann verständlich, wenn wir den Jodatomen eine starke Affinität zum Pyridin zuschreiben, also annehmen, daß die in bezug auf die Koordinationszahl des Zinns überschüssigen Pyridinmoleküle von den Jodatomten gebunden werden.

Daß in der Tat dem Jod eine ausgesprochene Affinität für Amine zukommt, geht aus der Existenz folgender Verbindungen des freien Jods hervor:



Auch die zahlreichen bekannten Additionsprodukte des Jodchlorids  $\text{JCl}$  deuten auf diese Eigenschaft des Jods hin<sup>5)</sup>.

## b) Wechselnde Affinität der Nebenvalenzkräfte des Zinns<sup>6)</sup>.

Im folgenden soll die interessante Frage erörtert werden, wie sich die Affinität der Nebenvalenzkräfte des Zinns ändert, wenn der chemische Charakter der Zinnverbindungen der Formel  $\text{SnA}_4$  systematisch variiert wird.

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt worden ist, besitzt Zinn die Koordinationszahl 6; da nun erfahrungsgemäß Zinn keine große Neigung

<sup>1)</sup> P. Waentig. Ph. Ch. 68, 552 [1910]. <sup>2)</sup> A. Claus u. E. Istel, B. 15,

824 [1882]. <sup>3)</sup> J. Remsen u. J. F. Norris, Am. 18, 90 [1896]; C. 1896, I, 744.

<sup>4)</sup> J. F. Norris u. A. Franklin, Am. 21, 506 [1899]; C. 1899, II, 171. <sup>5)</sup> Siehe

vor allem A. Pictet u. G. Krafft, Bl. [3] 7, 73 [1892]; C. 1892, I, 442;

Dittmar, B. 18, 1612 [1885]. <sup>6)</sup> P. Pfeiffer u. O. Halperin, Z. a. Ch. 87,

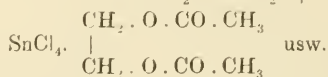
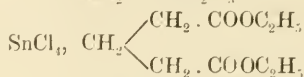
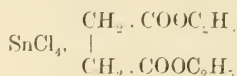
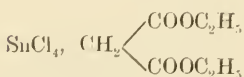
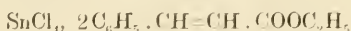
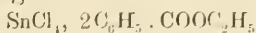
335 [1914].



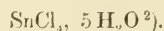
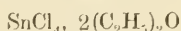
zur Bildung von Einlagerungsverbindungen hat<sup>1)</sup>, so handelt es sich bei unserer Fragestellung um das Studium der Affinitätswirkung der beiden

Nebervalenzkräfte:  $A_4\overset{6}{Sn} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ . Das Resultat der Untersuchung ist folgendes:

Das stärkste Additionsvermögen von sämtlichen Zinnhalogeniden besitzt Zinntetrachlorid  $SnCl_4$ . Es vermag die verschiedensten Ester anzulagern.

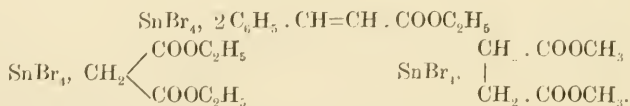


Außerdem werden leicht Aether, Azetonitril und Wasser aufgenommen:



Alle diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur, falls man nur die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ausschließt, durchaus stabil.

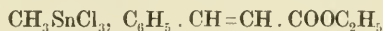
Zinntetrabromid  $SnBr_4$  zeigt eine wesentlich geringere Additionsfähigkeit als Zinntetrachlorid<sup>3)</sup>. So sind die  $SnBr_4$ -Verbindungen des Kohlensäureesters und Azetonitrils:  $SnBr_4, CO(OC_2H_5)_2$  und  $SnBr_4, 2CH_3CN$  recht unbeständig; sie geben, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des  $SnCl_4$ , ihre organische Komponente schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder ab. Keine Additionsprodukte werden mit Benzoesäureester, Oxalsäureester, Glutarsäureester, Phtalsäureester und Aether erhalten, also mit Substanzen, die sich sämtlich mit Zinntetrachlorid leicht vereinigen. Dagegen lassen sich Zimtsäureester, Malonsäureester und Bernsteinsäuredimethylester glatt an  $SnBr_4$  addieren:



Noch geringer ist das Additionsvermögen des Zinntetraiodids.  $SnI_4$  verbindet sich mit keinem einzigen der untersuchten Ester; auch Azetonitril, Aether und Wasser werden nicht aufgenommen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Neigung besteht vielleicht bei den Trialkylzinnhalogeniden. <sup>2)</sup> Die Formel dieses Hydrats ist recht merkwürdig, zumal keines der fünf Wassermoleküle eingelagert ist;  $SnCl_4, 5H_2O$  verhält sich primär als Nichtelektrolyt; siehe P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87, 235 [1914]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu auch S. Skraup u. L. Freundlich (A. 431, 243 [1923]) über das Verhalten von  $SnCl_4$  und  $SnBr_4$  gegen Aethylenkohlenwasserstoffe. <sup>4)</sup> Siehe vor allem auch A. Rosenheim u. W. Levy, B. 37, 3662 [1904].

Die Anlagerungstendenz der alkyhlhaltigen Zinnhalogenide ist ebenfalls recht gering. Ersetzen wir im stark ungesättigten Zinntetrachlorid ein Chloratom durch eine Methylgruppe, so kommen wir zu einem Zinnhalogenid, welches sich gegen die meisten Ester und auch gegen Aether und Wasser indifferent verhält. Es konnte nur die Verbindung:

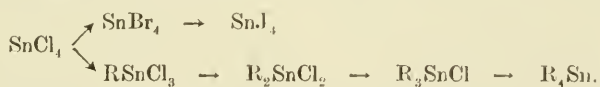


isoliert werden. Ein weiterer Ersatz von Chlor durch Methyl bringt auch diesen Rest von Additionsfähigkeit zum Verschwinden.

Entsprechend der Tatsache, daß schon Zinntetrabromid ein viel geringeres Additionsvermögen besitzt als Zinntetrachlorid, läßt sich Monomethylzinnbromid weder mit Estern noch mit Aether und Wasser vereinigen.

Betrachten wir noch kurz das Verhalten der Zinnhalogenide gegen Salze und Amine. Die drei Tetrahalogenide, wie auch die Monomethyltrihalogenide und die Dialkyldihalogenide geben mit Pyridinium- und Chinoliniumsalzen charakteristische Doppelsalze; die Trialkylzinnhalogenide und das Tetraäthylzinn verhalten sich gegen Salze indifferent. Pyridin wird von den Verbindungen  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{RSnX}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{R}_3\text{SnX}$  aufgenommen ( $\text{R}=\text{Alkyl}$ ), nicht aber von  $\text{R}_4\text{Sn}$ . Ebenso weit erstreckt sich die Tendenz, Ammoniak<sup>1)</sup> zu addieren. In der Phenylreihe ist die Pyridinverbindung des Diphenylzinnchlorids  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2\text{Py}_2$  recht stabil, während sich die entsprechende Verbindung des Triphenylzinnchlorids schon bei schwachem Erwärmen zersetzt.

Wir können also auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials sagen, daß die Additionsfähigkeit der Zinnverbindungen sowohl beim Ersatz von Chlor durch Brom und von Brom durch Jod, wie auch beim Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- bzw. Phenylreste ständig sinkt:



Da nun gemäß dem Ergebnis einiger Molekulargewichtsbestimmungen die Halogenide des vierwertigen Zinns keine Polymerisationserscheinungen zeigen, wir also ihr geringes Additionsvermögen nicht auf etwaige Assoziationen zurückführen können, so müssen wir zur Deutung der beobachteten Erscheinungen annehmen, daß sich die Affinität der Nebervalenzkräfte des Zinns von Verbindung zu Verbindung gesetzmäßig ändert. Der größte Affinitätsbetrag kommt den Nebervalenzkräften des Zinns im Zinntetrachlorid zu; ersetzen wir in dieser Verbindung Chlor durch Brom, dann Brom durch Jod, oder führen wir statt der Halogenatome systematisch

<sup>1)</sup> Siehe vor allem Ch. A. Kraus und W. N. Greer (l. c.) u. P. Pfeiffer, Z. a. Ch. **133**, 91 [1924].

Alkyl- bzw. Phenylgruppen ein, so wird die Nebenvalenzaffinität schrittweise kleiner, um dann beim Zinntetrajodid und den Tetraalkyl- und Tetraphenylverbindungen fast zu verschwinden.

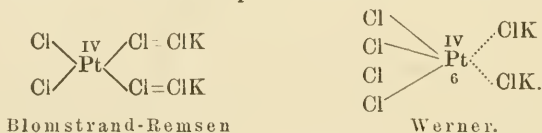
Nach den Bildungswärmen und der Stabilität der einzelnen Zinnhalogenide zu schließen, nimmt die Affinität zwischen Halogen und Zinn im Sinne der Reihe  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$  ab, so daß wir — wenigstens für die Halogenide  $\text{SnX}_4$  — das interessante Resultat erhalten, daß die Affinität der Nebenvalenzkräfte des Zinns von der Stärke der Absättigung der Hauptvalenzkräfte abhängt, in dem Sinne, daß die Nebenvalenzaffinität um so größer ist, je stärker die Hauptvalenzkräfte beansprucht werden <sup>1)</sup>.

Dieser Befund erinnert lebhaft an die Tatsache, daß in einer Reihe von Fällen auch umgekehrt Hauptvalenzkräfte eine wesentliche Stärkung durch Absättigung von Nebenvalenzkräften erfahren. So sind die Kobaltverbindungen  $\text{CoX}_3$  in freiem Zustand nicht existenzfähig, während sich ihre Molekülverbindungen leicht darstellen lassen; ferner sind die höheren Manganchloride  $\text{MnCl}_3$  und  $\text{MnCl}_4$  nur in Form von Doppelsalzen zu fassen usw. Ueber die Ursache dieser Stabilitätsverschiebungen können wir heute noch nichts Bestimmtes aussagen.

### c) Zur Theorie der Doppelsalze <sup>2)</sup>.

Zur Formulierung der Doppelsalze stehen uns zwei Theorien zur Verfügung. Nach der älteren Theorie, die zuerst von Blomstrand <sup>3)</sup> aufgestellt, dann von Remsen <sup>4)</sup> weiter entwickelt worden ist, wird angenommen, daß sich die einzelnen Halogenide vermittle der Halogenatome aneinander ketten. Nach der neueren koordinationstheoretischen Anschauung von Werner <sup>5)</sup> kommt die Vereinigung der Halogenide untereinander dadurch zustande, daß sich die Halogenatome des einen Halogenids koordinativ mit dem Metallatom des zweiten Halogenids vereinigen, wobei das negativere Metallatom als Anlagerungszentrum dient.

Wir hätten also für Kaliumplatinchlorid die beiden Formulierungen:



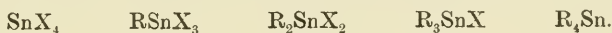
Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Theorien, und zwar zugunsten der Wernerschen Auffassung, hat sich zunächst für die kom-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch O. Ruff, B. 42, 4023 [1909]; H. Ley, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen S. 72. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer, A. 376, 310 [1910]. <sup>3)</sup> W. Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 313 [1869]. <sup>4)</sup> J. Remsen, Am. 11, 291 [1889]; C. 1889, II, 281; Am. 14, 81 [1892]; C. 1892, I, 690. <sup>5)</sup> A. Werner. N. Ansch. Aufl. III, S. 38. Aufl. V, S. 36.

plexen Doppelsalze treffen lassen, die dadurch charakterisiert sind, daß sie in wäßriger Lösung nicht wieder in ihre Komponenten, sondern im wesentlichen in ein komplexes, halogenhaltiges, negatives Ion und in positive Metallionen dissoziieren. Es ist gelungen, diese Verbindungen durch Darstellung von Uebergangsreihen in direkte experimentelle Beziehung zu gut erforschten Metallammoniaksalzen zu bringen und so in ihrer Konstitution sicher zu stellen.

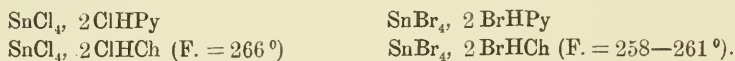
Bei den eigentlichen Doppelsalzen ist dieser Weg wegen der leichten Spaltbarkeit der Verbindungen in ihre Komponenten nicht gangbar. Bei ihnen aber hat sich die Konstitutionsfrage durch eine vergleichende Untersuchung der Doppelsalze alkylierter Zinnhalogenide lösen lassen<sup>1)</sup>.

Vom Zinn leiten sich die folgenden Verbindungsreihen ab:



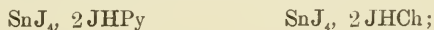
Gelingt es nun an diese Verbindungen, die alle dem gleichen Typus  $\text{SnA}_4$  entsprechen, aber eine verschiedene Zahl von Halogenatomen enthalten, Alkalihalogenide oder analoge Verbindungen zu addieren, so müßte die Zahl der aufgenommenen Moleküle nach der Blomstrand-Remsen-schen Theorie von der Zahl der im Zinnhalogenid vorhandenen Halogenatome abhängen, nach der Wernerschen Theorie hingegen von dieser unabhängig, also konstant sein. Das Experiment ergab folgendes:

Die Doppelsalze des Zinntetrachlorids und Zinntetrabromids, die wir in großer Zahl kennen, sind fast ausnahmslos nach der Formel  $\text{SnCl}_4, 2\text{ClMe}$  bzw.  $\text{SnBr}_4, 2\text{BrMe}$  zusammengesetzt. Vor allem haben die für die Beziehungen zu den Doppelsalzen alkylierter Zinnhalogenide wichtigen Pyridinium- und Chinoliniumsalze die Formeln<sup>2)</sup>:



Durch Wasser werden alle vier Salze, die aus wäßriger Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure gut kristallisieren (die Chlorosalze sind farblos, die Bromosalze gelb), unter Zinnsäureabscheidung zersetzt; in verdünnten Säuren lösen sie sich klar auf.

Auch die entsprechenden Jodosalze existieren:



sie sind dunkelbraun gefärbt.

Die Doppelsalze des Monomethylzinnechlorids erhält man durch Einwirkung einer Lösung von Pyridin bzw. Chinolin in überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf eine Lösung der Methylstannonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{SnOOH}$

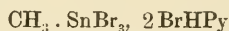
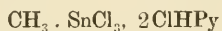
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Beitrag zur Theorie der Doppelsalze, A. 376, 310 [1910].

<sup>2)</sup> Ch = Chinolin.



in konzentrierter Salzsäure. Die entsprechenden Verbindungen des Monomethylzinnbromids entstehen auf Zusatz seiner alkoholischen Lösung zu den stark bromwasserstoffhaltigen wäßrigen Lösungen der betreffenden Basen.

Den aus heißem absolutem Alkohol umkristallisierten Methylzinn-doppelsalzen kommen folgende Formeln zu:



$$\text{F.} = 165-172^\circ$$



$$\text{F.} = \text{ca. } 200^\circ$$

$$\text{F.} = 145^\circ.$$

Es werden also auch hier, wie in der Zinntetrahalogenidreihe, auf 1 Mol. Zinnhalogenid 2 Mol. halogenwasserstoffsäures Amin addiert<sup>1)</sup>.

Den Doppelsalzen der Monomethylzinnreihe schließen sich die entsprechenden Verbindungen der Dimethylzinnreihe an. Während sich aber die ersteren in halogenwasserstoffhaltiger wäßriger Lösung darstellen lassen, muß man zur Gewinnung der Dimethylzinndoppelverbindungen die Komponenten in halogenwasserstoffhaltiger methylalkoholischer Lösung zur Reaktion bringen.

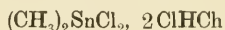
Die Zusammensetzung der Dimethylzinndoppelsalze ist folgende<sup>2)</sup>:



$$\text{F.} = 143-144^\circ$$



$$\text{F.} = 108-112^\circ$$

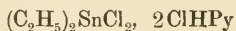


$$\text{F.} = 167^\circ$$



$$\text{F.} = 134^\circ.$$

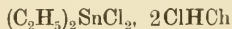
Die Dimethylzinnhalogenide addieren also, obgleich sie nur noch zwei Halogenatome enthalten, wiederum 2 Mol. halogenwasserstoffsäures Amin. Das gleiche gilt für die Diäthyl- und Dipropylzinnhalogenide<sup>3)</sup>, deren Doppelsalzen daher die nachstehenden Formeln zukommen:



$$\text{F.} = 118-122^\circ$$



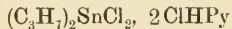
$$\text{F.} = 90-99^\circ$$



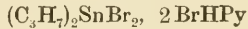
$$\text{F.} = 134-135^\circ$$



$$\text{F.} = 120-124^\circ$$



$$\text{F.} = \text{ca. } 114^\circ$$



$$\text{F.} = 100-114^\circ.$$

In Darstellung und Eigenschaften entsprechen diese Verbindungen ganz den Halogenosalzen der Dimethylreihe, so daß hier nicht weiter auf sie eingegangen zu werden braucht.

<sup>1)</sup> Ueber Doppelsalze der Monoisopropylzinnreihe:  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SnCl}_3, 2\text{ClHPy}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SnBr}_3, 2\text{BrHPy}$  siehe J. G. F. Druce, C. 1923, I, 500. <sup>2)</sup> Ueber das Doppel-fluorid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnF}_2, 2\text{FK}$  siehe E. Krause, B. 51, 1450, 1455 [1918]. <sup>3)</sup> Auch für die Diisopropylzinnhalogenide; J. G. F. Druce, C. 1923, I, 500, C. 1926, I, 48.

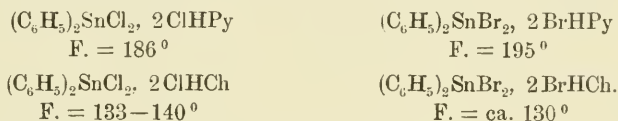


Während nun die Trialkylzinnhalogenide keine Tendenz mehr zur Doppelsalzbildung zeigen, lassen sich an die Triphenylzinnhalogenide wieder leicht halogenwasserstoffsäure Amine anlagern. Löst man diese Halogenide in HCl- bzw. HBr-haltigem Methylalkohol, gibt die methylalkoholischen Lösungen von überschüssigem salzsaurem bzw. bromwasserstoffsäurem Pyridin hinzu und läßt die Flüssigkeiten im Vakuumexsikkator eindunsten, so scheiden sich allmählich farblose, durchsichtige Kristalle aus, in denen die Doppelsalze:



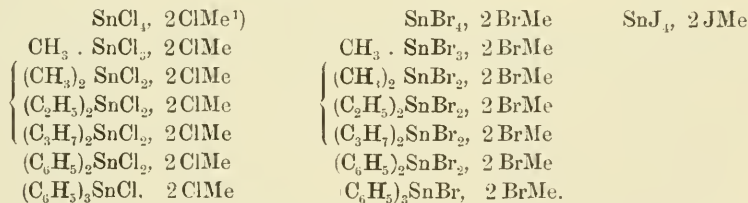
vorliegen. Obgleich die Triphenylzinnhalogenide nur noch ein Halogenatom enthalten, addieren also auch sie 2 Mol. halogenwasserstoffsäures Amin.

Den Uebergang der Triphenylzinndoppelsalze zu den Doppelsalzen der alkylierten Zinnhalogenide vermitteln die Diphenylzinnverbindungen:



An das halogenfreie Tetraphenylzinn Pyridinium- oder Chinoliniumsalze anzulagern, ist nicht gelungen.

Stellen wir nunmehr die einzelnen Zinndoppelsalze tabellarisch zusammen, so erhalten wir folgendes Gesamtbild:



In der Zinntetrahalogenidreihe leiten sich also sowohl vom Chlorid wie auch vom Bromid und Jodid Doppelsalze ab; in der Alkylzinnreihe ist die Doppelsalzbildung, soweit die bisherigen Versuche erkennen lassen, auf die Chloride und Bromide, ferner auf die Monoalkyl- und Dialkylverbindungen beschränkt. Hingegen geben in der Phenylreihe außer den Diphenyl- auch noch die Triphenylverbindungen charakteristische Doppelsalze; das Tetraphenylzinn scheint ganz indifferent zu sein.

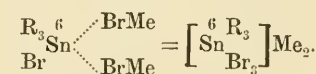
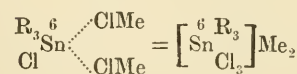
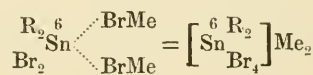
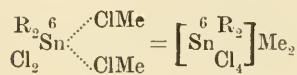
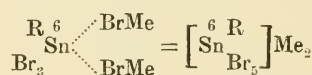
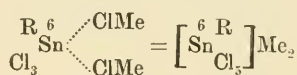
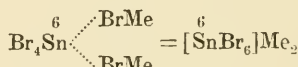
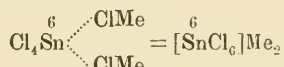
Die Additionsfähigkeit der Zinnhalogenide ist mithin sehr stark von der Natur der mit dem Zinnatom verbundenen Atome bzw. Radikale abhängig. Ob Doppelsalzbildung eintritt oder nicht, wird wohl im wesentlichen eine Frage der besonderen Affinitätsverhältnisse sein.

<sup>1)</sup> Me = Symbol für HPy und HCh.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung ist aber die Tatsache, daß, sobald überhaupt Addition stattfindet, die verschiedenartigsten Zinnhalogenide die gleiche Zahl von halogenwasserstoffsäuren Aminen anlagern. Ob im Zinnhalogenid 4, 3, 2 oder 1 Halogenatome vorhanden sind, immer werden bei der Doppelsalzbildung, unabhängig von der Zahl vorhandener Halogenatome, 2 Mol. MeX aufgenommen <sup>1)</sup>.

Vergleichen wir nun dieses Resultat mit den Folgerungen, die wir weiter oben aus den einander gegenüberstehenden Theorien von Blomstrand-Remsen (Abhängigkeit der Zusammensetzung der Doppelsalze von der Zahl vorhandener Halogenatome) und von Werner (Konstanz der Zahl addierter Moleküle bei wechselnder Zahl der Halogenatome) gezogen haben, so kommen wir zu dem Schlusse, daß nur die koordinations-theoretischen Anschauungen den Tatsachen gerecht werden.

In der Tat wird der experimentelle Befund dann ohne weiteres verständlich, wenn wir annehmen, daß bei der Doppelsalzbildung der Zinnhalogenide das Zinnatom als Zentrum wirkt, an welches sich die Moleküle des halogenwasserstoffsäuren Pyridins bzw. Chinolins koordinativ mit Hilfe der Halogenatome anlagern. Wir erhalten so die folgenden Konstitutionsformeln, welche die nahe Verwandtschaft der einzelnen Salze sehr gut veranschaulichen:



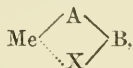
Die alkyl- und phenylhaltigen Doppelsalze können demnach als Hexachloro- bzw. Hexabromosalze aufgefaßt werden, in denen ein Teil der Halogenatome durch Alkyl- bzw. Phenylreste ersetzt ist.

Bei der weitgehenden Analogie, welche fast alle Doppelsalze in bezug auf Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften zeigen, ist die Konstitutionsaufklärung der Zinndoppelhalogenide von prinzipieller Bedeutung. Wir werden also die Doppelsalzbildung mit Werner ganz allgemein auf die Absättigung von Nebervalenzkräften zwischen Metallatomen und Halogenatomen zurückführen müssen.

<sup>1)</sup> Me = Symbol für HPy und HCh.

14. Innere Komplexverbindungen <sup>1)</sup>.

Die ersten inneren Komplexverbindungen, deren chemische Natur klar erkannt wurde, waren die inneren Metallkomplexsalze. Man versteht nach H. Ley <sup>2)</sup> unter diesen Salzen Verbindungen, bei denen ein Metallatom haupt- und nebenvalenzartig an ein und denselben organischen Rest gebunden ist. Die inneren Metallkomplexsalze entsprechen also der allgemeinen Formel:



nach der wir es mit ringförmig konstituierten Verbindungen zu tun haben, deren Beständigkeit außer vom Spannungszustand des Ringsystems — die geringste Spannung herrscht wie bei den reinen Valenzverbindungen im allgemeinen im Fünf- und Sechsringsystem — von der Affinität zwischen Me und A und von der Nebenvalenzaffinität  $\text{Me} \cdots \text{X}$  abhängt.

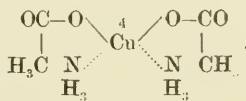
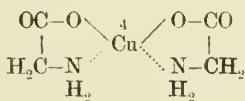
Wir wissen heute, daß auch Metalloidalatome (Bor-, Silizium-, Arsenatome usw.) an ein organisches Radikal „innerkomplex“, d. h. per Haupt- und Nebenvalenzkraft, gebunden sein können, und daß die betreffenden Verbindungen den gleichen sterischen und rein chemischen Gesetzen gehorchen wie die inneren Metallkomplexsalze.

Es existieren also zwei große Gruppen innerer Komplexverbindungen: die inneren Metallkomplex- und die inneren Metalloidkomplexverbindungen.

Man nimmt aber die praktische Einteilung des umfangreichen experimentellen Materials zweckmäßig nicht nach der Natur des Zentralatoms, sondern nach der Natur der zugrunde liegenden organischen Verbindungen vor. Nahverwandte Verbindungen können so nach Möglichkeit zusammen besprochen werden.

Zunächst einige allgemeine Bemerkungen über die Metallkomplexsalze.

Eine der ersten Verbindungen, die H. Ley untersuchte, war das Glykokollkupfer  $\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$ , dessen nahe Verwandtschaft zu dem offenen Komplexsalz  $\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2, 2\text{NH}_3$  in den folgenden Formeln scharf zum Ausdruck kommt:



<sup>1)</sup> H. Schmidt u. Fr. Hoffmann fassen neuerdings gewisse antimonhaltige Diazoniumsalze als innere Komplexsalze auf; es liegen wohl eher betainartige Verbindungen vor; B. 59, 555 [1926].

<sup>2)</sup> H. Ley, Z. El. 10, 954 [1904]; siehe auch G. Bruni u. C. Fornara, C. 1904, II, 824; G. Bruni, Z. El. 11, 93 [1905]; zur Theorie der inneren Komplexsalze siehe ferner die Arbeit von P. Karrer, C. Nägeli, H. Weidmann u. L. Wilbuschewich, Helv. chim. Acta 2, 242 [1919]; C. 1919, III, 492.

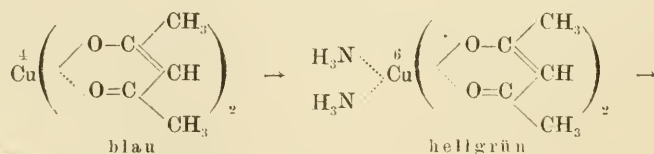
Das wesentlichste Kennzeichen eines inneren Komplexsalzes ist seine abnorm kleine elektrolytische Leitfähigkeit, die dadurch bedingt wird, daß das Metallatom durch seine nebenvalenzartige Bindung an ein anderes Atom desselben Moleküls nicht mehr ohne weiteres in wäßriger Lösung in den freien Ionenzustand übergehen kann. Wenn auch die „ionogene Bindung“ des Metallatoms (z. B. die Bindung zwischen Kupfer und Sauerstoff im Glykokollkupfer) beim Auflösen des Salzes in Wasser gelöst wird, so bleibt doch das Metall durch die „Nebenvalenzbindung“ mehr oder weniger fest mit dem Säurerest vereinigt. Von dem Affinitätswert dieser Nebenvalenzbindung hängt weitgehend der Grad der elektrolytischen Dissoziation des inneren Komplexsalzes ab.

Mit der abnorm kleinen elektrolytischen Dissoziation der inneren Komplexsalze ist aufs innigste ihr anomales analytisches Verhalten verknüpft. Ihre Metallionenkonzentration in wäßriger Lösung ist vielfach so klein, daß bei Zusatz eines Reagenzes das Löslichkeitsprodukt der auszufällenden Verbindung nicht erreicht wird, diese also in Lösung bleibt.

Als weiteres Merkmal der inneren Komplexsalze ist die charakteristische Art ihrer Lichtabsorption hervorzuheben, die von der normaler Metallsalze verwandter Säuren stark abweicht und sich vielfach subjektiv durch anomale Farben der Salze bemerkbar macht; sie ist eine Folge der Nebenvalenzabsättigung zwischen organischem Rest und Metallatom.

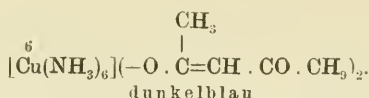
Dann sei noch auf die Schwerlöslichkeit zahlreicher innerer Komplexsalze in Wasser hingewiesen; dieser Eigenschaft wegen finden die inneren Komplexsalze eine immer ausgedehntere Verwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse.

Wie die eingehende Untersuchung der inneren Komplexsalze gezeigt hat, besitzt ein gleichzeitig haupt- und nebenvalenzartig gebundenes Metallatom noch einen Restbetrag an freier Affinität, der je nach der vorliegenden Verbindung in weiten Grenzen schwanken kann (Ley)<sup>1)</sup>. Bei einzelnen Komplexsalzen, z. B. den Kuprisalzen der Oxyamidine und verwandter Verbindungen, ist diese Restaffinität so klein, daß es überhaupt nicht gelingt, Ammoniak oder ein Amin zu addieren. Andere Komplexverbindungen aber, wie etwa das blaue Kupferazetylazetonat, vermögen noch Ammoniak aufzunehmen, wobei zunächst das Metallatom koordinativ abgesättigt wird, und dann erst, in zweiter Phase, Lösung der Nebenvalenzbindung  $\text{Me} \cdots \text{X}$  und Einschlebung von Ammoniakmolekülen erfolgt:



<sup>1)</sup> H. Ley, B. 47, 2950 [1915].



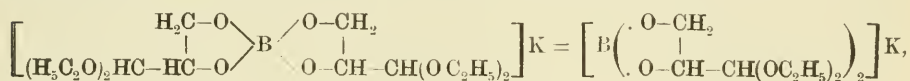


Ley<sup>1)</sup> glaubt dieses Resultat seiner Arbeit durch die Annahme erklären zu können, daß für ein Metallatom die maximale Stärke der Haupt- und Nebenvale nzb i ndung in Summe konstant ist. Entspricht die in einem gegebenen Fall abgesättigte Affinitätssumme ungefähr dem konstanten Maximalwert, so wird das Salz keine weitere Valenzäußerung zeigen, es ist gesättigt; ist die Nebenvale nzb i ndung relativ schwach, so daß der Maximalwert nicht erreicht wird, so hat das Salz Tendenz zur Addition.

Die große Bedeutung der inneren Metallkomplexsalze geht wohl zur Genüge daraus hervor, daß zu ihnen nach Werner<sup>2)</sup> und Tschugajeff<sup>3)</sup> die technisch wichtigen Farblacke<sup>4)</sup>, nach Willstätter und Küster die beiden wichtigsten natürlichen Farbstoffe, das Chlorophyll<sup>5)</sup> und der Blutfarbstoff<sup>6)</sup> gehören, und daß sie die Grundlage zahlreicher qualitativer und quantitativer analytischer Methoden bilden<sup>7)</sup>.

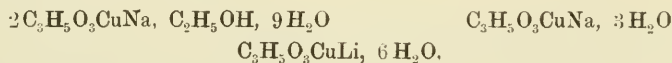
#### a) Innere Komplexverbindungen mehrwertiger Alkohole.

Die Gruppe dieser Verbindungen ist vorläufig noch recht klein. Nach Rosenheim und Vermehren<sup>8)</sup> gehört hierher die Glycerinaldehydazetal-Borverbindung von A. Wohl und C. Neuberg:



in der das Boratom Zentralatom eines negativen komplexen Ions ist.

Ob die von Bullheimer<sup>9)</sup> dargestellten, schön kristallisierten Glycerin-Kupferverbindungen:



in denen das Kupferatom so fest gebunden ist, daß es durch Alkali nicht gefällt wird<sup>10)</sup>, innere Komplexverbindungen im wahren Sinne des

<sup>1)</sup> H. Ley, B. **47**, 2950 [1915]. <sup>2)</sup> A. Werner, B. **41**, 1062 [1908]; siehe auch P. Pfeiffer, A. **398**, 137 [1913]. <sup>3)</sup> L. Tschugajeff, J. pr. [2] **76**, 88 [1907].

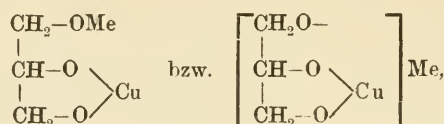
<sup>4)</sup> Siehe auch G. Morgan u. J. E. Moss, C. **1923**, III, 222; — u. J. D. M. Smith, C. **1923**, III, 224; **1924**, II, 2474; — u. R. B. Tunstall, C. **1924**, II, 2477.

<sup>5)</sup> R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.

<sup>6)</sup> W. Küster, H. **82**, 463 [1912]. <sup>7)</sup> Siehe hierzu vor allem die Ausführungen von Fr. Feigl, Z. Ang. **39**, 393 [1926]. <sup>8)</sup> A. Rosenheim u. H. Vermehren, B. **57**, 1337 [1924]. <sup>9)</sup> Fr. Bullheimer, B. **31**, 1453 [1898]. <sup>10)</sup> W. Traube, B. **54**, 3225 [1922].



Wortes sind, ist noch unentschieden. Gibt man diesen Salzen die Konstitutionsformel:



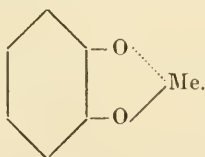
so liegt kein inneres Komplexsalz vor, da ja das Kupferatom nur mit Hauptvalenzkräften am Glyzerinrest sitzt.

Macht man aber die Annahme, daß in diesen Verbindungen auch noch das dritte Sauerstoffatom des Glyzerinrestes an Kupfer gebunden ist, und zwar mit einer Nebenvalenzkraft, eine Annahme, die sterisch etwas bedenklich ist, so kann man die Salze zu den inneren Komplexverbindungen rechnen.

Die Schwermetallverbindungen mehrwertiger Alkohole bedürfen noch der eingehenden konstitutionellen Durchforschung<sup>1)</sup>, die um so wichtiger ist, als diese Verbindungen nach W. Traube<sup>2)</sup> in engster Beziehung zu den in der Lösung der Zellulose im Schweizerschen Reagens vorhandenen Komplexverbindungen stehen.

### b) Innere Komplexverbindungen zweiwertiger Phenole.

Die Entdeckung der inneren Komplexverbindungen zweiwertiger Phenole verdanken wir Weinland<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern. Wie es die Theorie der inneren Komplexverbindungen voraussehen läßt, leiten sich solche nur vom Brenzkatechin und seinen Derivaten ab; sie enthalten also sämtlich den heterozyklischen Nebenvalenz-Fünfring:



der wesentlich zu ihrer Beständigkeit beiträgt.

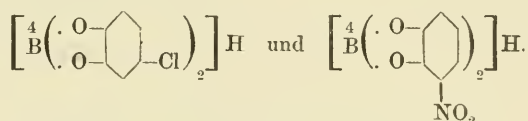
Die Zahl der Elemente, die innerkomplex an den Rest  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  gebunden sein können, ist eine recht beträchtliche. Folgende kommen nach unseren heutigen Kenntnissen in Betracht:

Mn <sup>II</sup>	Fe <sup>II</sup>	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>	Be <sup>II</sup>	Mg <sup>II</sup>	Sn <sup>II</sup>
Cr <sup>III</sup>	Mn <sup>III</sup>	Fe <sup>III</sup>	Bi <sup>III</sup>	Al <sup>III</sup>	As <sup>III</sup>	Sb <sup>III</sup>	Bi <sup>III</sup>	
Si <sup>IV</sup>	Sn <sup>IV</sup>	Ti <sup>IV</sup>	Zr <sup>IV</sup>	Th <sup>IV</sup>				
Mo <sup>V</sup>	As <sup>V</sup>	Sb <sup>V</sup>						
Mo <sup>VI</sup>	W <sup>VI</sup>							

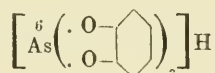
<sup>1)</sup> Es wäre von großem, theoretischem Interesse, wenn es gelänge, nachzuweisen, daß die Bindung des Kupfers an zwei alkoholische Sauerstoffatome eine nicht-ionogene (homöopolare) ist. <sup>2)</sup> W. Traube, B. 54, 3225 [1921]. <sup>3)</sup> Literatur siehe weiter unten.

von denen die zweiwertigen in der ersten großen Periode des natürlichen Systems der Elemente von Mangan bis Zink, an welches sich dann noch aus den kleinen Perioden Beryllium und Magnesium anschließen, ununterbrochen aufeinander folgen. Eine isolierte Stellung nimmt nur das Zinn ein.

Einen besonders schönen Beweis für die Konstitution und Konfiguration der innerkomplexen Brenzkatechinverbindungen verdanken wir J. Böeseken und J. A. Mys<sup>1)</sup>, außerdem A. Rosenheim und W. Plato<sup>2)</sup>. Den ersteren gelang es, die Di-4-chlorbrenzkatechinoborsäure und die Di-3-nitrobrenzkatechinoborsäure:



den letzteren die Tribrenzkatechinoarsensäure:



mit Hilfe optisch aktiver Basen in optisch aktive Komponenten zu zerlegen.

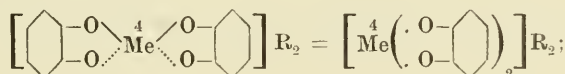
Damit ist für die innerkomplexen Borverbindungen der tetraedrische und für die innerkomplexe Arsenverbindung der oktaedrische Aufbau bewiesen, ganz im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre.

Die Drehungswerte der aktiven Tribrenzkatechinoarsenate sind recht groß; so beträgt die molekulare Drehung für das linksdrehende Kaliumsalz  $[\text{As}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]\text{K}_3, \text{H}_2\text{O}$ :

$$[\text{M}]_D = -2097^\circ.$$

Im folgenden sei eine Auswahl einiger innerkomplexer Brenzkatechinverbindungen gegeben.

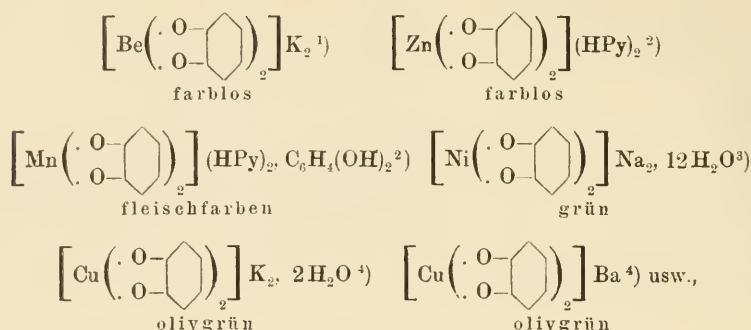
Die Brenzkatechinverbindungen zweiwertiger Metalle haben im allgemeinen die Formel<sup>3)</sup>:



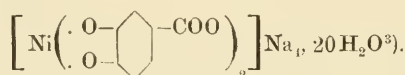
sie enthalten meist noch Wasser, welches oft recht fest gebunden ist; auch kann noch Brenzkatechin in äußerer Sphäre angelagert sein.

<sup>1)</sup> J. Böeseken u. J. A. Mys, C. 1925, II, 1137. <sup>2)</sup> A. Rosenheim u. W. Plato, B. 58, 2000 [1925]. <sup>3)</sup> Ueber die abweichenden Ansichten von H. Reihlen siehe: Z. a. Ch. 123, 173 [1922]; 124, 275 [1922]; 132, 54 [1923].

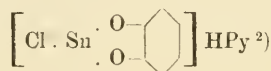
Als Beispiele seien die folgenden erwähnt:



denen wir noch eine Verbindung der Protokatechusäure anschließen wollen <sup>5)</sup>:

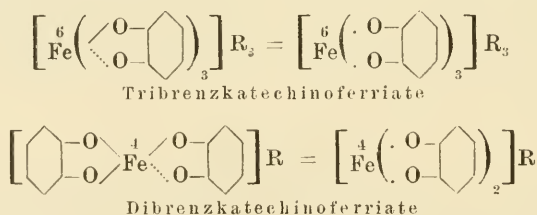


Abweichend zusammengesetzt ist die innerkomplexe Zinnverbindung; ihr kommt die Formel:



zu.

Von den Brenzkatechinverbindungen dreiwertiger Metalle sind besonders gut die des Eisens <sup>6)</sup> untersucht; sie lassen sich auf die beiden Formeln:

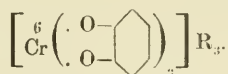


beziehen.

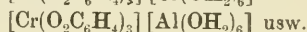
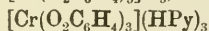
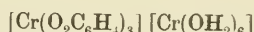
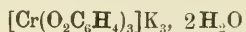
Am stabilsten sind die roten Tribrenzkatechinoxid-salze: sie geben in wäßriger Lösung auf Alkalizusatz keine Fällung von Eisenhydroxyd. Die violetten Dibrenzkatechinoxid-salze werden von KOH unter Bildung von Eisenhydroxyd und roten Tribrenzkatechinoxid-salzen zersetzt.

<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. F. Lehmann, A. **440**, 153 [1924]. <sup>2)</sup> R. Weinland u. H. Sperl, Z. a. Ch. **150**, 69 [1925]. <sup>3)</sup> H. Reihlen u. A. Sapper, Z. a. Ch. **124**, 275 [1922]. <sup>4)</sup> R. Weinland u. E. Walter, Z. a. Ch. **126**, 141 [1923]. <sup>5)</sup> H. Reihlen beschreibt auch zahlreiche mehrkernige Metallbrenzkatechinoxid-salze, auf die hier nur verwiesen sei; Z. a. Ch. **132**, 54 [1923]. <sup>6)</sup> R. Weinland u. K. Binder, B. **45**, 148, 1113 [1912]; **46**, 874 [1913]; — u. W. Denzel, B. **47**, 737 [1914].

Beim Chrom kennt man in kristallisierter Form nur die Dreierreihe:

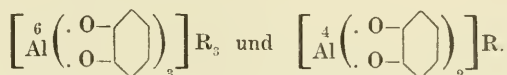


Die Salze dieser Reihe <sup>1)</sup>:

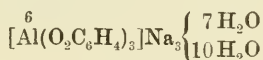


sind grün gefärbt und viel beständiger als die entsprechenden Eisenverbindungen. In verdünnter wäßriger Lösung gehen sie in rote Dibrenzkatechinverbindungen über, die sich aber nicht in festem Zustand isolieren lassen.

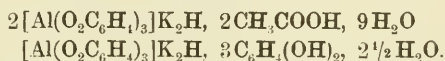
Auch vom Aluminium leiten sich ganz entsprechende Salzreihen ab <sup>2)</sup>:



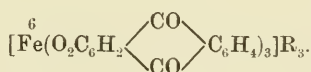
Das Natriumsalz des Tribrenzkatechinaluminiums:



ist so beständig, daß es selbst durch siedendes Ammoniak nicht zerstört wird. Das saure Kaliumsalz der Reihe ist recht kompliziert zusammengesetzt; es enthält je nach der Art der Kristallisation Essigsäure oder überschüssiges Brenzkatechin (das gleiche gilt für das saure Ammoniumsalz):



Zu den innerkomplexen Eisenverbindungen der Brenzkatechinreihe rechnen Weinland und Binder <sup>3)</sup> auch die Trializarinoferriate:

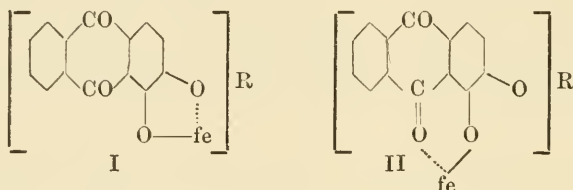


Man erhält sie durch Zusatz der alkoholischen Lösung einer Base (NaOH, KOH,  $\text{NH}_3$ ) zu einer alkoholischen Lösung von Alizarin und Ferriazetat. Gegen wäßriges Alkali sind sie so beständig, daß kein Eisenhydroxyd ausgefällt wird; verdünnte Säuren wirken aber schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend ein. Wegen dieser Säureempfindlichkeit möchten Weinland und Binder ihre Salze nicht als Farblacke ansprechen; doch erscheint es mir unzweckmäßig, den Begriff der Farblacke so eng zu umgrenzen, daß nur die säurestabilen inneren Komplexsalze zu ihnen gehören.

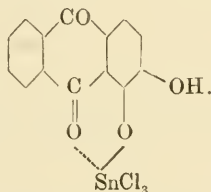
<sup>1)</sup> R. Weinland u. E. Walter, Z. a. Ch. **126**, 141 [1923]. <sup>2)</sup> R. Weinland u. K. Binder, B. **45**, 148, 1113 [1912]; **46**, 874 [1913]; — u. W. Denzel, B. **47**, 737 [1914]. <sup>3)</sup> R. Weinland u. K. Binder, B. **47**, 977 [1914].

Das Kalziumsalz der Trializarinoferrisäure ist wahrscheinlich identisch mit dem seinerzeit von Möhlau und Maetzel<sup>1)</sup> dargestellten Kalzium-eisenalzarat.

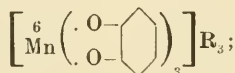
Weinland und Binder geben ihren eisenhaltigen Alizarinverbindungen, entsprechend der Konstitution der einfacheren Brenzkatechineisen-salze, die Formel I (fe = Eisenäquivalent):



Nicht ausgeschlossen ist aber auch die Schreibweise II, nach der die Nebenvaleanzkräfte des Eisenatoms durch Karbonyl-Sauerstoffatome abgesättigt sind; die innerkomplexen Alizarineisensalze kämen dadurch in Parallele zu den von P. Pfeiffer<sup>2)</sup> untersuchten innerkomplexen Alizarinzinn-salzen:

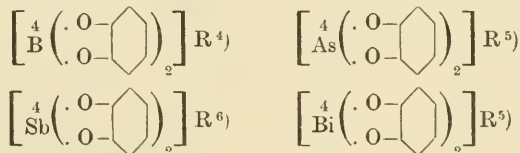


Schöne, dunkelgrüne Brenzkatechinkomplexsalze leiten sich vom dreiwertigen Mangan<sup>3)</sup> ab:



in ihnen hat Mangan die Koordinationszahl 6.

Die Koordinationszahl 4 müssen wir dem Zentralatom in den Brenzkatechinverbindungen des dreiwertigen Bors, Arsens, Antimons und Wismuts zuschreiben; sie lassen sich auf die Typen

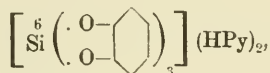


<sup>1)</sup> R. Möhlau u. J. Maetzel, B. 46, 443 [1913]. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913]. <sup>3)</sup> R. Weinland u. H. Sperl, Z. a. Ch. 150, 69 [1925]. <sup>4)</sup> A. Rosenheim u. H. Vermehren, B. 57, 1337 [1924]; H. Weil u. M. Adler, B. 57, 2091 [1924]; P. H. Hermans, C. 1923, III, 1340; Z. a. Ch. 142, 83 [1925]; J. Meulenhoff, R. 44, 150 [1925]. <sup>5)</sup> A. Rosenheim u. J. Baruttschisky, B. 58, 891 [1925]; F. Feigl, Z. anal. Ch. 65, 449 [1924]. <sup>6)</sup> A. Rosenheim u. W. Bulgrin, B. 58, 893 [1925].

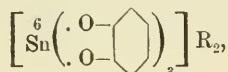


zurückführen. Die Dibrenzkatechinoborsäure ist eine viel stärkere Säure als die Borsäure selbst.

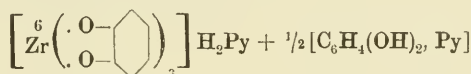
Von Verbindungen mit vierwertigem Zentralatom sind besonders die hellgelbe Siliziumverbindung <sup>1)</sup>:



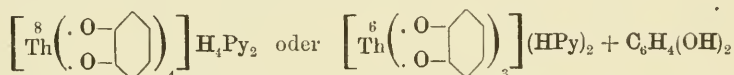
die farblose Zinnverbindung <sup>2)</sup>:



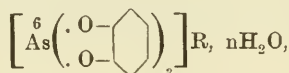
die gelbe Zirkoniumverbindung <sup>3)</sup>:



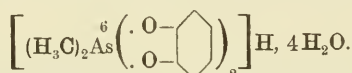
und die gelbe Thoriumverbindung <sup>4)</sup>:



erwähnenswert, von solchen mit fünfwertigem Zentralatom die Tribrenzkatechinoarsenate <sup>5)</sup>:



deren Spaltung, wie schon oben erwähnt, Rosenheim und Plato gelungen ist, und die Dimethyl-dibrenzkatechinoarsensäure <sup>6)</sup>:

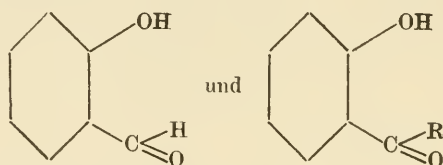


Ueber entsprechende Verbindungen des fünf- und sechswertigen Molybdäns und des sechswertigen Wolframs liegen ebenfalls eingehende Arbeiten vor <sup>7)</sup>:

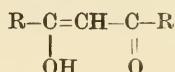
<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. O. Sorge, B. 53, 938 [1920]. <sup>2)</sup> R. Weinland u. R. Maier, Z. a. Ch. 150, 217 [1926]. <sup>3)</sup> R. Weinland u. H. Sperl, Z. a. Ch. 150, 81 [1925]. <sup>4)</sup> R. Weinland u. H. Sperl, Z. a. Ch. 150, 72 [1925]. <sup>5)</sup> R. Weinland u. J. Heinzler, B. 52, 1316 [1919]; 53, 1358 [1920]; A. Rosenheim u. W. Plato, B. 58, 2000 [1925]. <sup>6)</sup> A. Rosenheim u. W. Plato, B. 58, 2000 [1925]. <sup>7)</sup> R. Weinland, A. Babel, K. Groß u. H. Mai, Z. a. Ch. 150, 177 [1926]; R. Weinland u. Fr. Gaißer, Z. a. Ch. 108, 231 [1919]; R. Weinland u. Ph. Huthmann, Ar. 262, 329 [1924]; L. Fernandes, G. 55, 424 [1925]; C. 1925, II, 534.

### c) Innere Komplexverbindungen der Oxyaldehyde und Oxyketone.

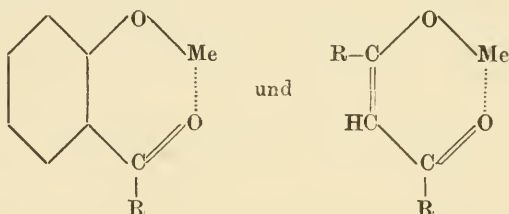
Von den Oxyaldehyden und Oxyketonen sind besonders die aromatischen o-Oxyaldehyde und o-Oxyketone:



und die Enolformen der 1,3-Diketone <sup>1)</sup>:

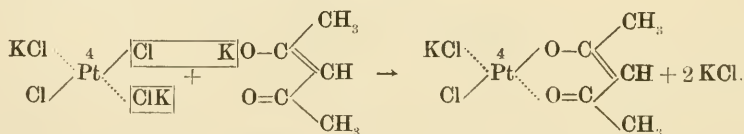


zur Bildung innerer Komplexverbindungen befähigt. Gemäß den Konstitutionsformeln:

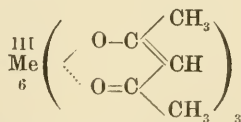


(Me = Metall oder Metalloid) enthalten diese Komplexverbindungen, die recht stabil zu sein pflegen, heterozyklische Nebenvalenzsechsringe, die sich aus drei Kohlenstoff-, zwei Sauerstoff- und einem Metall- bzw. Metalloidatom aufbauen.

Die erste innerkomplexe Verbindung eines 1,3-Diketons wurde 1901 von A. Werner <sup>2)</sup> aufgefunden. Er erhielt sie durch Umsatz von Kaliumtetrachloroplatat mit Kaliumazetylazetonat:

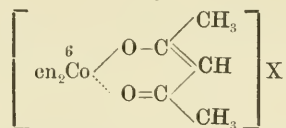


Nach Werner sind auch die relativ leicht flüchtigen, in organischen Solventien gut löslichen Azetylazetonate des Eisens, Mangans, Kobalts, Chroms und Aluminiums, gemäß der Formel:



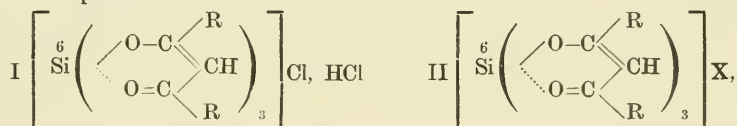
<sup>1)</sup> Nach H. Ley u. W. Manecke, B. 56, 777 [1923] sind die Alkalisalze der „Enolverbindungen“ keine inneren Komplexsalze. <sup>2)</sup> A. Werner, B. 34, 2584 [1901].

typische innere Komplexsalze. Die äthylendiaminhaltigen Azetylazetonate<sup>1)</sup>:



leiten von diesen Verbindungen zu den reinen Metallammoniaksalzen, z. B. zu den Luteosalzen  $[\text{en}_3\text{Co}]\text{X}_3$  über.

Besonderes Interesse beanspruchen die Diltheyschen<sup>2)</sup> Einwirkungsprodukte von 1,3-Diketonen auf Siliziumtetrachlorid. Indem 3 Mol. des 1,3-Diketons mit 1 Mol. Siliziumtetrachlorid reagieren, entstehen die inneren Komplexsalze I:



aus denen durch doppelte Umsatzreaktionen zahlreiche Salze der allgemeinen Formel II erhalten werden. Diese Salze, von Dilthey „Silikoniumsalze“ genannt, enthalten ein komplexes positives Radikal, mit dem Metalloid Silizium als Zentralatom. Die ionogene Natur des negativen Restes X ist eine Folge der koordinativen Absättigung des Siliziumatoms durch die drei Diketone; diese zwingen den Rest X in die zweite Sphäre. Ähnlich liegen ja die Verhältnisse bei den Luteokobaltsalzen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ , deren Salznatur ebenfalls durch die koordinative Absättigung des Zentralatoms bedingt wird.

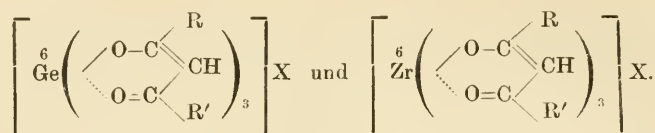
Dilthey hat außer den Silikoniumsalzen auch noch entsprechende Titanoniumsalze:



dargestellt. Daß Bor in diesen inneren Komplexsalzen, im Gegensatz zu den koordinativ sechswertigen Elementen Silizium und Titan, nur koordinativ vierwertig ist, steht in Uebereinstimmung mit der Tatsache, daß auch die Bordoppelfluoride  $[\text{BF}_4]\text{Me}$  und die meisten übrigen komplexen Borsalze koordinativ vierwertiges Bor enthalten<sup>3)</sup>.

Diese Salzreihen sind dann von Morgan<sup>4)</sup> und seinen Mitarbeitern und von Dilthey<sup>5)</sup> durch entsprechende Verbindungen des Germaniums<sup>4)</sup> und Zirkoniums<sup>4)5)</sup> ergänzt worden:

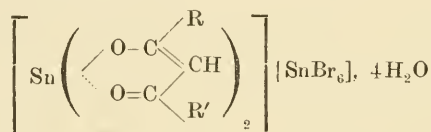
<sup>1)</sup> A. Werner, N. Ansch. Aufl. IV. 298, 367 (Spaltung in optisch aktive Formen); siehe auch A. Rosenheim u. A. Garfunkel, B. 44, 1870 [1911]. <sup>2)</sup> W. Dilthey, F. Eduardoff u. F. J. Schumacher, A. 344, 300 [1906]. <sup>3)</sup> In den Heteropoly-säuren (Borwolframsäure usw.) ist Bor im allgemeinen koordinativ sechswertig. <sup>4)</sup> G. T. Morgan u. A. R. Bowen, Soc. 125, 1252 [1924]; G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, Soc. 125, 1261 [1924]. <sup>5)</sup> W. Dilthey, J. pr. (2) 111, 147 [1925].



Aus den Zinntetrahalogeniden entstehen mit 1,3-Diketonen zwar auch innere Komplexverbindungen, denen aber kein salzartiger Charakter zukommt. Morgan und Drew<sup>1)</sup> und Dilthey<sup>2)</sup> erteilen den Zinnverbindungen die folgenden Formeln:



Bei Gegenwart von Wasser verbinden sich die Bromide der Reihe mit  $\text{SnBr}_4$  zu wasserhaltigen Salzen, denen die Formel:

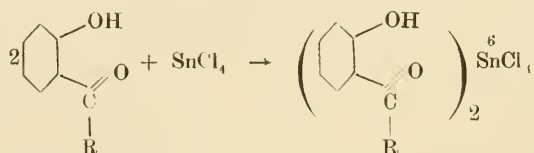


zukommt; ob die Wassermoleküle zum positiven Komplex gehören (Ansicht von Morgan und Drew) oder nicht, bleibt noch zu entscheiden.

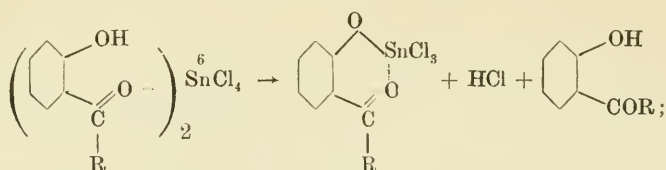
Die schon oben erwähnten Elemente Germanium und Zirkonium nehmen eine Art Uebergangsstellung zwischen Silizium und Zinn ein. Sie bilden außer den salzartigen Verbindungen des Siliziumtypus auch innere Komplexverbindungen, die sich den Zinnverbindungen anschließen<sup>3)</sup>.

Von den inneren Komplexsalzen der  $\alpha$ -Oxyketone seien hier die Pfeifferschen<sup>4)</sup> Zinn- und die Dimrothschen<sup>5)</sup> Borverbindungen näher besprochen.

Läßt man auf ein  $\alpha$ -Oxyketon in einem indifferenten Medium (abs. Benzol) Zinntetrachlorid einwirken, so entsteht primär ein koordinativ gesättigtes Additionsprodukt, das sich aus 1 Mol.  $\text{SnCl}_4$  und 2 Mol. Keton zusammensetzt; dieses geht dann sekundär, unter Abspaltung von 1 Mol.  $\text{HCl}$  und 1 Mol. Keton, in ein innerkomplexes Substitutionsprodukt über:

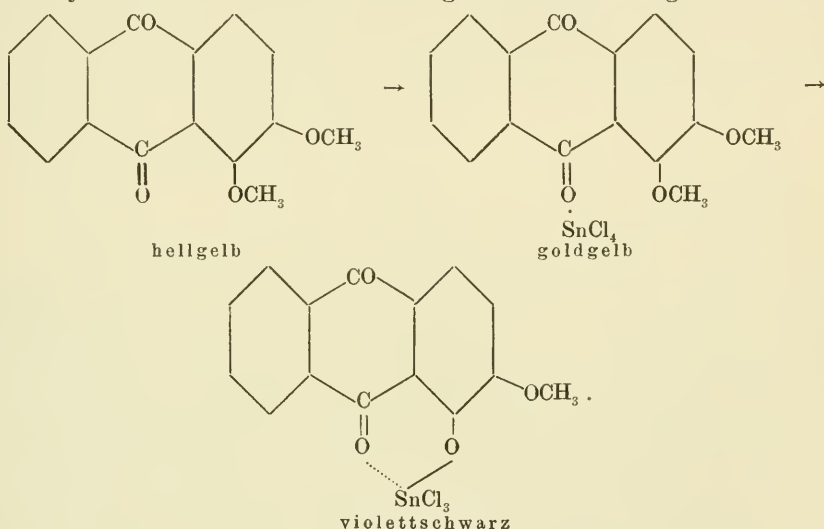


<sup>1)</sup> G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, C. 1924, 1, 2343. <sup>2)</sup> W. Dilthey, J. pr. 111, 147 [1925]. <sup>3)</sup> G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, Soc. 125, 1261 [1924]; W. Dilthey, J. pr. [2] 111, 147 [1925]. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913]. <sup>5)</sup> O. Dimroth, A. 446, 97 [1925]; O. Dimroth u. Th. Faust, B. 54, 3020 [1921].



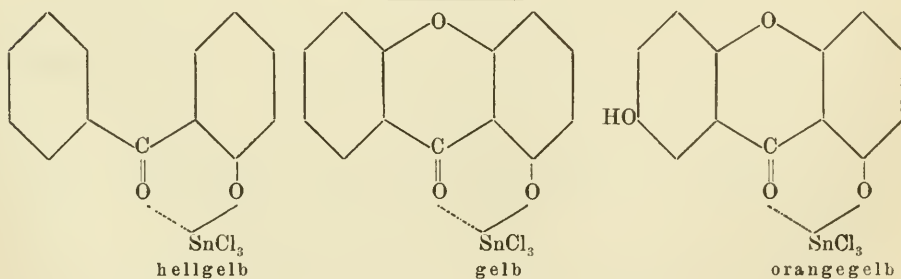
m-Oxyketone und p-Oxyketone geben ebenfalls  $\text{SnCl}_4$ -Verbindungen, aus denen sich aber kein Chlorwasserstoff abspalten läßt, ein Zeichen, daß die Möglichkeit zur Bildung eines heterozyklischen Sechsrings vorhanden sein muß, wenn ein innerkomplexes Zinnsalz entstehen soll. Zinntetrachlorid ist also ein gutes Reagens auf o-ständige Hydroxyle.

Die Tendenz zur Sechsringbildung ist in einzelnen Fällen so stark, daß o-ständige Methoxyle beim Erwärmen der Methoxyketone mit Zinntetrachlorid entmethyliert werden. So ließ sich folgende Reaktionsfolge verwirklichen:

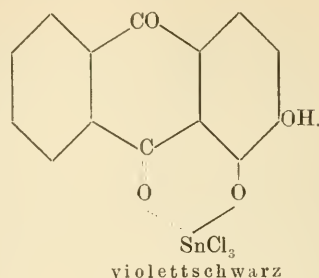
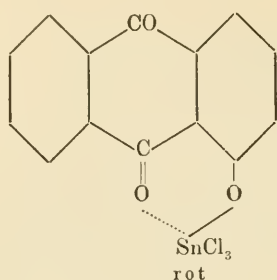


Die  $\text{SnCl}_3$ -Verbindungen der o-Oxyketone sind stets tieferfarbig als die Ketone selbst; ihre Farben folgen ganz den Gesetzen, die uns von den „offenen“ Komplexverbindungen der Ketone her geläufig sind, so daß wir es auch hier mit typischen Halochromieerscheinungen zu tun haben.

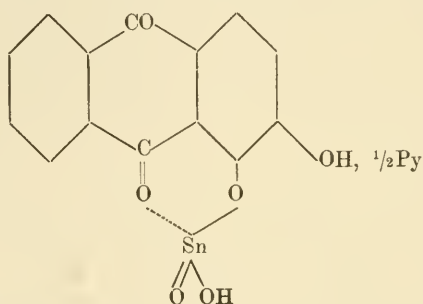
#### Beispiele:





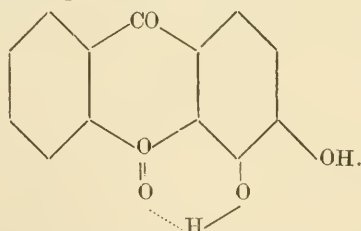


Von diesen Verbindungen beansprucht das Alizarinderivat besonderes Interesse, da es sich mit Pyridin und Wasser in den chlorfreien, orange-roten Zinnlack



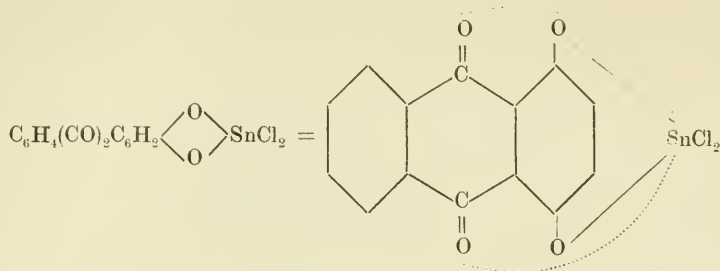
überführen läßt.

Daß innere Komplexsalzbildung und gewöhnliche Salzbildung zwei Vorgänge sind, die — wenigstens in der Anthrachinonreihe — scharf auseinander gehalten werden müssen, zeigt das Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Zinntetrachlorid und Pyridin. Während nach den obigen Ausführungen nur solche Oxyanthrachinone innere Zinnkomplexsalze geben, die  $\alpha$ -ständige Hydroxyle enthalten, lassen sich gerade umgekehrt Pyridinsalze nur von Oxyanthrachinonen mit  $\beta$ -ständigen Hydroxylen darstellen. Auch die Alkalisalzbildung erfolgt primär am  $\beta$ -Hydroxyl. Die Ursache der relativ wenig ausgeprägten sauren Natur des  $\alpha$ -Hydroxyls ist wohl darin zu suchen, daß sein Wasserstoffatom innerkomplex an den benachbarten Carbonylsauerstoff gebunden ist <sup>1)</sup>:



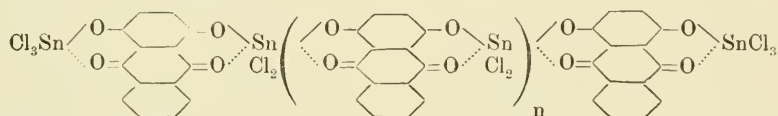
Eine eigenartige Zusammensetzung besitzt die innerkomplexe Zinnverbindung des Chinizarins. Eine monomolekulare Formel:

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch R. Scholl u. A. Zinke, B. 51, 1419 [1918].



würde allen unseren Erfahrungen über den sterischen Aufbau der inneren Komplexverbindungen widersprechen<sup>1)</sup>. Nehmen wir aber an, daß die Chinizarinverbindung hochpolymerisiert ist, so können wir leicht vielgliedrige Ringe konstruieren, die allen sterischen Anforderungen genügen; wir haben dann aber auch die Möglichkeit, eine sterisch recht plausible kettenförmige Konstitutionsformel aufzustellen, in der die endständigen OH-Gruppen entweder frei oder durch  $SnCl_3$  substituiert sind; eine solche Substitution würde bei erheblicher Molekulargröße das Atomverhältnis  $Sn : Cl = 1 : 2$  kaum ändern.

Eine solche Kettenformel:



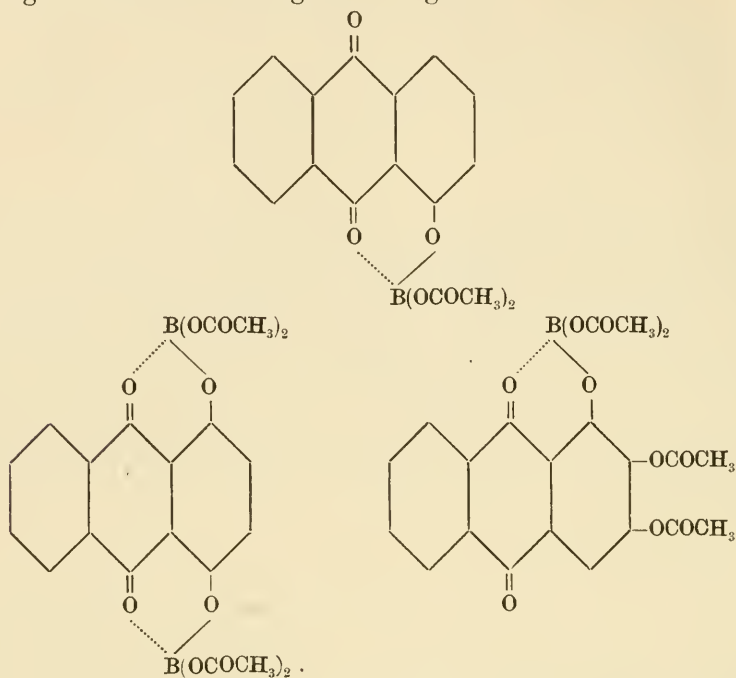
erinnert uns lebhaft an die Staudingersche Formel des Kautschuks. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß wir es bei der Zinnverbindung des Chinizarins nicht mit einer Polymerisation im üblichen Sinne des Wortes zu tun haben, daß vielmehr der ganze Kristall einheitlich nach dem angegebenen Schema oder einem ähnlichen aufgebaut ist und so gewissermaßen ein einziges Makromolekül darstellt.

Die Dimrothschen innerkomplexen Borverbindungen entstehen durch Einwirkung einer Lösung von Boressigsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid auf Oxyanthrachinone und sonstige Oxyketone; sie sind gut kristallisiert und zeichnen sich allgemein durch Farbvertiefung, häufig auch durch starke Fluoreszenz ihrer Lösungen aus.

Ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Zinntetrachlorid lassen sich nur die zum Karbonyl orthoständigen OH-Gruppen durch den Borazetatrest substituieren; die metaständigen OH-Gruppen werden durch Essigsäureanhydrid einfach azetyliert. Dieser Unterschied im Verhalten der o- und m-ständigen OH-Gruppen wird dadurch bedingt, daß nur die ersteren beständige innerkomplexe Ringe (Sechser-ringe) geben können.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch O. Dimroth, l. c.

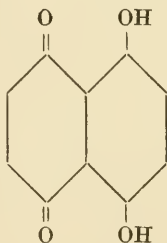
Als Beispiele für die von Dimroth isolierten innerkomplexen Borverbindungen seien hier die folgenden aufgeführt:



Die Aminoanthrachinone schließen sich in ihrem Verhalten gegen Borazetat ganz den Oxyanthrachinonen an. Nur ist die Bindung des Bors an Sauerstoff fester als die an Stickstoff.

Von den o-Oxyphenanthrenchinonen und den o-Oxynaphthochinonen, wie auch von den o-Oxyketonen, o-Oxyaldehyden und o-Oxykarbonsäuren leiten sich ebenfalls ganz charakteristische Borazetatverbindungen ab, so daß bei den Carbonylverbindungen das Borazetat — ebenso wie das Zinntetrachlorid — direkt als Reagens auf orthoständige Hydroxyle benutzt werden kann.

Mit Hilfe seines Reagenzes konnte Dimroth<sup>1)</sup> zeigen, daß die bisherige Ansicht über die Konstitution des Naphtazarins falsch ist. Entsprechend dem Ausfall der Borazetatreaktion liegt in diesem Farbstoff nicht das Analogon des Alizarins, sondern das des Chinizarins vor, so daß ihm die Formel:

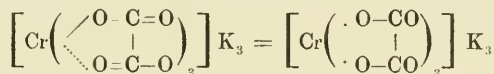


<sup>1)</sup> O. Dimroth u. Fr. Ruck, A. 446, 123 [1925].

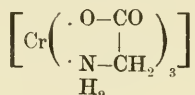
zukommt. Dieser Schluß konnte von P. Pfeiffer <sup>1)</sup> durch Untersuchung der Zinnkomplexverbindung des Naphtazarins bestätigt werden.

#### d) Innere Komplexsalze der Dikarbonsäuren.

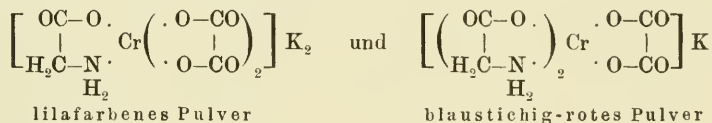
Auf diese Verbindungen ist schon bei der Besprechung der komplexen Doppelsalze organischer Säuren hingewiesen worden (siehe S. 129, 131), die, insoweit sie sich von Dikarbonsäuren ableiten, zu den inneren Komplexsalzen gehören. An dieser Stelle sei nur erwähnt, daß zwischen dem innerkomplexen blauen Trioxalatochromat:



und dem innerkomplexen roten Triglykokollchrom:



nach Werner <sup>2)</sup> die Uebergangsglieder:



lilafarbenes Pulver

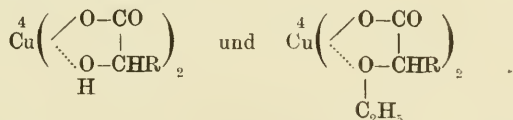
blautichig-rotes Pulver

existieren.

#### e) Innere Komplexsalze der Oxyssäuren <sup>3)</sup>.

Die bisher bekannten inneren Komplexverbindungen der Oxyssäuren lassen sich auf aliphatische  $\alpha$ -Oxyssäuren und auf aromatische Phenol-ortho-karbonsäuren zurückführen. Sie enthalten demnach entweder einen heterozyklischen Nebenvalenzfünfring oder einen entsprechenden Sechsring.

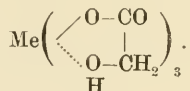
Nach Ley und Männchen <sup>4)</sup> (1913) geben schon die einfachsten aliphatischen  $\alpha$ -Oxyssäuren, wie Glykolsäure und Milchsäure, ferner die entsprechenden Aethoxyssäuren typische innerkomplexe Kupfersalze, die nach den Formeln (R = Alkyl):



<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, H. Oberlin u. B. Segall, B. 60, 111 [1927]. <sup>2)</sup> A. Werner, A. 406, 261 [1914]. <sup>3)</sup> Ueber innere Komplexsalze der Thioglykolsäure siehe L. Ramberg u. A. Tiberg, B. 47, 730 [1914]. <sup>4)</sup> H. Ley u. F. Männchen, B. 46, 751 [1913]; siehe auch P. Calame, Ph. Ch. 27, 415 [1898].

zusammengesetzt sind. Ihre „Anomalität“ äußert sich sowohl in der von der Norm abweichenden Farbe, wie in der geringen elektrolytischen Dissoziation.

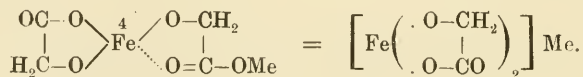
Jantsch und Grünkraut<sup>1)</sup> (1913) rechnen auch die Glykolate der seltenen Erdmetalle zu den inneren Komplexsalzen, geben ihnen also die Formel:



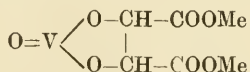
Zu dieser Auffassung kommen sie auf Grund der Tatsache, daß die elektrolytische Leitfähigkeit dieser Salze erheblich kleiner ist als die äquivalenter Lösungen der Azetate und Phenylazetate der gleichen Metalle. Gegen die üblichen Fällungsmittel verhalten sich die Glykolate der seltenen Erdmetalle normal, die Nebenvalenzbindungen sind also relativ schwach. Mit Hilfe dieser inneren Komplexsalze lassen sich neue Trennungsvorgänge für die seltenen Erdmetalle ausarbeiten.

Diesen Verbindungen der Glykolsäure und der Milchsäure schließen sich vor allem noch die Nickel- und Kobaltsalze der Äpfelsäure und Weinsäure an, die nach Tower<sup>2)</sup> abnorm kleine Werte der elektrolytischen Leitfähigkeit besitzen.

Zu den inneren Komplexsalzen der  $\alpha$ -Oxysäuren mit komplexen negativen Radikalen gehören nach Paira<sup>3)</sup> (1914) die apfelgrünen Diglykolatoferrate:



Auch die bekannten Alkalikupfertartrate<sup>4)</sup> und die alkalistabilen Vanadyltartrate<sup>5)</sup>:



sind nach Barbieri hierher zu rechnen.

Barbieri<sup>5)</sup> (1914) nimmt an, daß in den letzteren der Vanadylrest VO ein Koordinationszentrum mit der Koordinationszahl 4 bildet, welches außer den beiden Hauptvalenzkräften noch zwei Nebenvalenzkräfte betätigt.

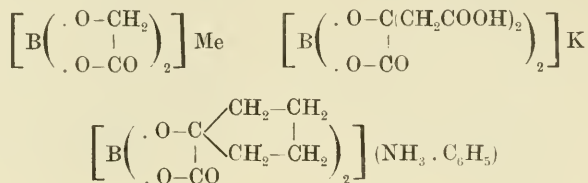
<sup>1)</sup> G. Jantsch u. A. Grünkraut, Z. a. Ch. **79**, 305 [1913]; siehe auch die Arbeit von G. Jantsch, Z. a. Ch. **153**, 9 [1926] über entsprechende Laktate.

<sup>2)</sup> O. F. Tower, C. **1902**, II, 1358. <sup>3)</sup> A. Paira, B. **47**, 1773 [1914]. <sup>4)</sup> Siehe vor allem Fr. Bullnheimer u. E. Seitz, B. **32**, 2347 [1899], **33**, 817 [1900].

<sup>5)</sup> G. A. Barbieri, C. **1914**, II, 1427.

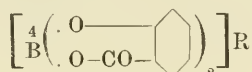


Die innerkomplexen Borverbindungen der Glykolsäure<sup>1)</sup>, der Zitronensäure<sup>2)</sup> und der  $\alpha$ -Oxyzyklopentankarbonsäure<sup>2)</sup>:



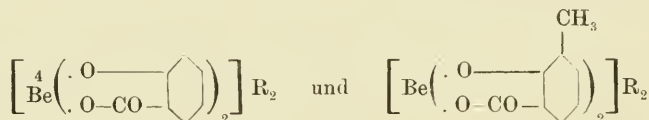
enthalten ebenfalls negative, komplexe Radikale.

Von den inneren Komplexsalzen der Salizylsäure müssen die Salizylatoborate:



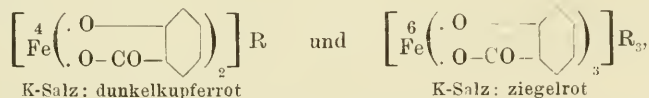
an erster Stelle genannt werden; ist es doch Böeseken<sup>3)</sup> gelungen, sie in optisch aktive Formen zu zerlegen und so einwandfrei zu beweisen, daß die negativen Borkomplexe mit der Koordinationszahl 4 tetraedrische Konfiguration besitzen<sup>4)</sup>.

Von weiteren Salizylatosalzen (und Kresotinosalzen) seien zunächst die von Rosenheim und Lehmann<sup>5)</sup> dargestellten Berylliumverbindungen:



erwähnt, in denen das Beryllium so stark komplex gebunden ist, daß es durch Ammoniak gar nicht, durch Natronlauge nur in geringer Menge gefällt wird.

Dann sei auf die von Weinland<sup>6)</sup> beschriebenen Di- und Trisalizylatoferriate:

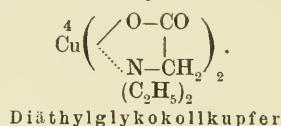
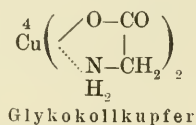


auf die Barbierischen<sup>7)</sup> Salizylsäureverbindungen des Kobalts, Nickels, Osmiums und Vanadins:

<sup>1)</sup> A. Rosenheim u. H. Vermehren, B. 57, 1337 [1924]. <sup>2)</sup> Ueber die Konstitutionsformeln dieser Salze siehe P. H. Hermans, Z. a. Ch. 142, 83 [1925]. <sup>3)</sup> J. Böeseken u. J. Meulenhoff, C. 1924, I, 2500. <sup>4)</sup> Siehe hierzu auch die Arbeit von J. Böeseken u. J. A. Mys, C. 1925, II, 1137 über aktive Borverbindungen des 4-Chlorbrenzkatechins und des 3-Nitrobrenzkatechins. <sup>5)</sup> A. Rosenheim u. Fr. Lehmann, A. 440, 153 [1924]. <sup>6)</sup> R. Weinland u. A. Herz, A. 400, 219 [1913]. <sup>7)</sup> G. A. Barbieri, C. 1915, I, 733; 1916, II, 1011.

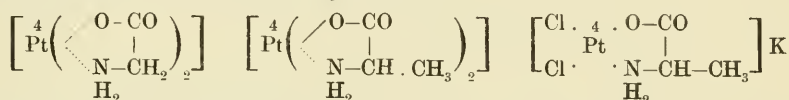


Ob die  $\alpha$ -Aminosäuren primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthalten, spielt bei der inneren Komplexsalzbildung keine wesentliche Rolle. So entspricht das Kupfersalz der Diäthylaminoessigsäure in seinen Eigenschaften, vor allem seiner geringen elektrolytischen Dissoziation in wäßriger Lösung, ganz dem Kupfersalz des Glykokolls:



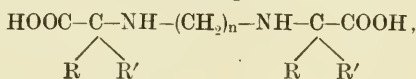
Von Metallen haben sich bisher Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Kupfer und Zink innerkomplex mit den Aminosäuren vereinigen lassen, also gerade solche Metalle, die sich in der Mitte des periodischen Systems befinden.

Von einzelnen Verbindungen der Reihe seien zunächst die Glykokoll- und Alaninverbindungen des Platins:

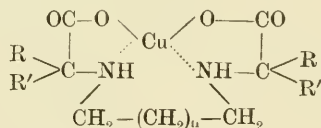


erwähnt; sie entstehen aus Glykokoll bzw. Alanin und Kaliumchloroplatat<sup>1)</sup>.

Dann sei auf die innerkomplexen Kupferverbindungen hingewiesen, die ja für H. Ley der Ausgangspunkt seiner Theorie der inneren Komplexverbindungen waren. Zu diesen gehören auch die in jüngster Zeit von Schlesinger<sup>2)</sup> untersuchten Kupfersalze der Säuren:



die die allgemeine Formel:

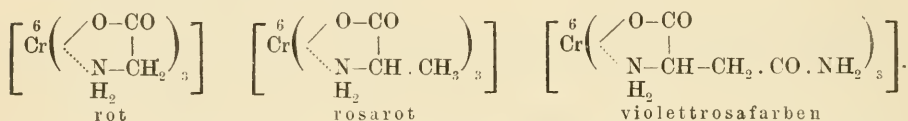


besitzen. Von diesen Verbindungen kommt das Kupfersalz der Penta-methylen-bis-[ $\alpha$ -imino-isobuttersäure] in zwei Formen vor, von denen die eine blau gefärbt und gegen Wasser unbeständig ist, die andere hingegen eine violette Farbe besitzt und mit Wasser, worin sie unlöslich ist, ohne Veränderung gekocht werden kann. Schlesinger glaubt diese Isomerie (beide Formen sind monomolekular) stereochemisch auffassen zu müssen, indem er von der Voraussetzung ausgeht, daß in den Verbindungen des koordinativ vierwertigen Kupfers plane Konfiguration herrscht (wie bei den entsprechenden Platoverbindungen); in bestimmten Fällen muß dann

<sup>1)</sup> H. Ley u. K. Ficken, B. 45, 377 [1912].    <sup>2)</sup> N. Schlesinger, B. 58, 1877 [1925].

cis-trans-Isomerie auftreten. Trotz der Verknüpfung der beiden N-Atome durch die Methylenkette ist eine trans-Konfiguration hier möglich, weil die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Reste eine recht große ist. Die Dimethylen- und die Trimethylenverbindungen kommen nur in einer blauen, die Dekamethylenverbindungen nur in einer violetten Form vor<sup>1) 2)</sup>.

Läßt man  $\alpha$ -Aminosäuren in der Siedehitze auf Purpureochromchlorid  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  einwirken, so bilden sich die sehr stabilen, koordinativ gesättigten Chromverbindungen<sup>3) 4)</sup>:



Ammoniak und Kalilauge greifen die Chromkomplexe erst bei höherer Temperatur an.

Die ganz entsprechend konstituierten Glykokoll- und Alaninverbindungen des dreiwertigen Kobalts<sup>5)</sup>:



sind deshalb besonders interessant, weil sie nach Ley und Winkler in zwei stereoisomeren Formen auftreten, einer violetten und einer roten, die so stabil sind, daß sie sich in konz. Schwefelsäure ohne Umlagerung lösen. Diese Isomerie steht in guter Uebereinstimmung mit dem Werner'schen Oktaederschema komplexer Kobaltsalze, welches gerade für Verbindungen des Typus  $[\text{CoA}_3\text{B}_3]$  zwei isomere Formen voraussehen läßt:

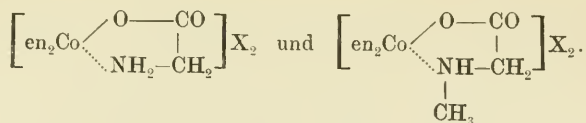


Zwischen diesen Glykokoll- und Alaninverbindungen des dreiwertigen Kobalts, und den Luteokobaltsalzen  $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$  vermitteln die von J. Meisenheimer<sup>6)</sup> dargestellten Glykokoll- und Sarkosinverbindungen:

<sup>1)</sup> N. Schlesinger benutzt diese Tatsache zur Konfigurationsbestimmung.

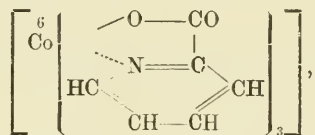
<sup>2)</sup> H. Reihlen zeigt in einer jüngst erschienenen Arbeit an Hand von Modellen, daß eine plane Konfiguration für die Schlesingerschen Verbindungen nicht in Betracht kommen kann, daß vielmehr um das Cu-Atom tetraedrische Gruppierung herrscht: die gefundene Isomerieerscheinung erklärt sich so ohne weiteres. Z. a. Ch. 151, 71 [1926].

<sup>3)</sup> H. Ley und K. Ficken, B. 45, 377 [1912]. <sup>4)</sup> L. Tschugajeff u. E. Serbin, C. 1911, I, 638. <sup>5)</sup> H. Ley u. H. Winkler, B. 42, 3894 [1909]; 45, 372 [1912]. <sup>6)</sup> J. Meisenheimer, A. 438, 261 [1924].



Entsprechend dem Vorhandensein eines asymmetrischen Co-Atoms ließ sich sowohl die äthylendiaminhaltige Glykokoll-, wie auch die äthylendiaminhaltige Sarkosinverbindung in optisch-aktive Formen mit hoher molekularer Drehung zerlegen. In der Sarkosinverbindung haben wir außer dem asymmetrischen Kobalt- auch noch ein asymmetrisches Stickstoffatom (tetraedrische Gruppierung um das N-Atom des Sarkosinrestes). Auch dies ließ sich experimentell nachweisen.

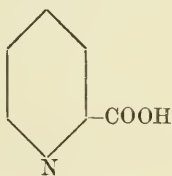
Kurz erwähnt sei auch das innerkomplexe Kobaltsalz der  $\alpha$ -Pikolinsäure:



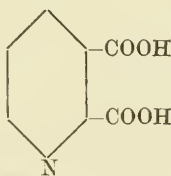
weil es in seiner Beständigkeit gegen Säure dem Triglykokollkobalt zum Verwechseln ähnlich ist, eine Tatsache, die man vom Standpunkte der Affinitätslehre nicht ohne weiteres versteht.

Vom dreiwertigen Eisen leiten sich keine innerkomplexen Aminosäureverbindungen ab. Um so größere Neigung zur Bildung solcher Verbindungen, die noch dazu recht charakteristisch gefärbt sind, besitzt das zweiwertige Eisen.

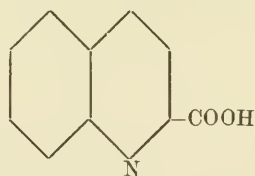
Zwar gibt das zweiwertige Eisen, im Gegensatz zum zweiwertigen Kupfer, keine inneren Komplexsalze mit Glykokoll,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alanin, Anthranilsäure und ähnlich konstituierten Aminosäuren, wohl aber mit  $\alpha$ -Pikolinsäure, Chinaldinsäure, Chinolinsäure, Pyrazindikarbonsäure, Chinoxalinsäure usw.



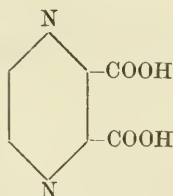
$\alpha$ -Pikolinsäure



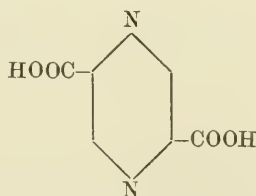
Chinolinsäure



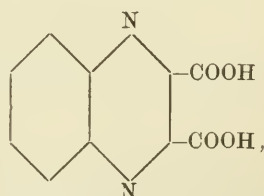
Chinaldinsäure



Pyrazin-  
2,3-dikarbonsäure



Pyrazin-  
2,5-dikarbonsäure

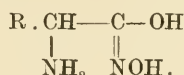


Chinoxalin-  
dikarbonsäure



also mit stickstoffhaltigen Säuren, deren N-Atom einer zyklischen Imingruppe angehört. Die Farbe dieser Salze wechselt von Rotgelb bis tief Violett. Die Chinoxalindikarbonsäure ist ein recht charakteristisches Reagens auf Ferrosalze, die tief violett gefärbt werden, während weder Ferrisalze, noch Kupfer-, Nickel-, Chrom- und Mangansalze mit dieser Säure farbige Komplexverbindungen geben<sup>1)</sup>.

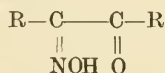
Weitere innere Komplexsalze kennen wir von der Hydrazinkarbonsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$ <sup>2)</sup> und von den Aminohydroximsäuren<sup>3)</sup>:



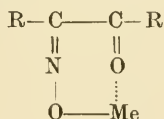
Die Salze der Aminosulfonsäure<sup>2)</sup>  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$  haben normale Eigenschaften.

### g) Innere Komplexsalze der Oxime.

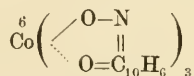
Von den inneren Komplexsalzen der Oxime seien zunächst solche erwähnt, bei denen das Metall nebenvalenzartig an Karbonylsauerstoff gebunden ist. Derartige Verbindungen leiten sich nach Tschugajeff<sup>4)</sup> vor allem von den Isonitrosoketonen:



ab; es kommt ihnen die allgemeine Formel:



zu. Am bekanntesten sind wohl die inneren Komplexsalze des Nitroso- $\beta$ -Naphthols ( $\beta$ -Naphtochinonmonoxims), von denen das Kobaltisalz

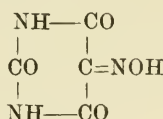


wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser eine Rolle in der analytischen Chemie spielt.

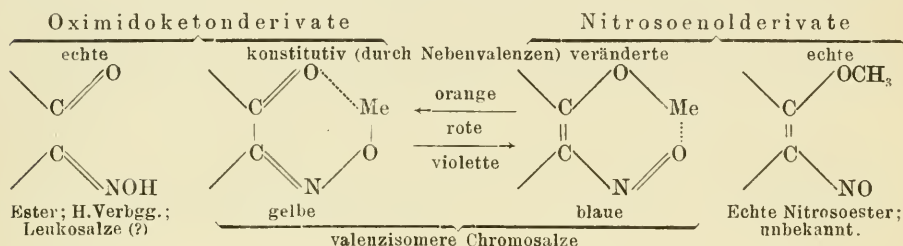
Die beizenziehenden Eigenschaften der Isonitrosoketone sind nach Tschugajeff<sup>5)</sup> und Werner<sup>6)</sup> auf die Entstehung solch innerer Komplexsalze zurückzuführen.

<sup>1)</sup> H. Ley, B. 57, 349 [1924].    <sup>2)</sup> A. Callegari, C. 1906, II, 1118.    <sup>3)</sup> H. Ley u. F. Männchen, B. 46, 751 [1913].    <sup>4)</sup> L. Tschugajeff, J. pr. [2] 75, 153 [1907]; 76, 88 [1907].    <sup>5)</sup> L. Tschugajeff, J. pr. [2] 75, 153 [1907]; 76, 88 [1907].    <sup>6)</sup> A. Werner, B. 41, 1062 [1908].

Innere Komplexsalzbildung spielt nach Hantzsch<sup>1)</sup> auch eine wesentliche Rolle bei den eigenartigen Isomerieerscheinungen der Salze der Violursäure:

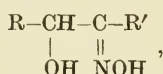


und verwandter ringförmig konstituierter Oximidoketone. Diese Salze können die verschiedenartigsten Farben besitzen, sie sind also pantochrom; außerdem kann aber auch ein und dasselbe Salz in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen auftreten (Erscheinung der Chromotropie). Hantzsch glaubt die von ihm beobachteten Farbenercheinungen durch folgende Bilder wiedergeben zu können; doch sieht er sie nicht als definitive an:

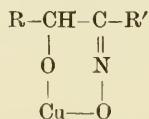


Die Versuche von Hantzsch sind später von Lifschitz<sup>2)</sup> wesentlich ergänzt worden. Lifschitz hat unter anderem die elektrische Leitfähigkeit einer Reihe farbiger Alkalisalze der Diphenylviolursäure, Diphenylthioviolursäure und Dimethylviolursäure, ferner der Aethylnitrolsäure, des Oximidodiketohydrindens und des Nitrosoresorzinmonomethyläthers in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestimmt.

Denken wir uns in den Isonitrosoketonen die Carbonylgruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduziert, so kommen wir zu den Azyloinoximen:



die sich nach Feigl<sup>3)</sup> durch die Bildung schön grün gefärbter Kupfersalze:

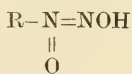


auszeichnen, die in Wasser unlöslich sind und durch Säuren zersetzt werden. Zu den inneren Komplexverbindungen können wir diese interessanten Verbindungen, von denen sich der Diphenylkörper zum Nachweis

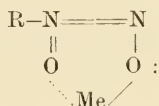
<sup>1)</sup> A. Hantzsch u. R. Robison, B. 43, 45 [1910]; A. Hantzsch u. J. Heilbron, ebenda 68; A. Hantzsch, ebenda 82. <sup>2)</sup> J. Lifschitz, Ph. Ch. 87, 562 [1914]; B. 46, 3233 [1913]; siehe auch J. Lifschitz u. G. Beck, Helv. chim. Acta 2, 133 [1919]; C. 1919, I, 815. <sup>3)</sup> F. Feigl, B. 58, 2294 [1925].

und zur quantitativen Bestimmung des Kupfers eignet, im allgemeinen nicht rechnen. Vielleicht haben aber die aromatischen Vertreter der Reihe — wie Feigl glaubt — inneren Komplexsalzcharakter, indem bei ihnen die aromatischen Reste nebenvalenzartig an das Kupferatom gebunden sind.

Die von Baudisch<sup>1)</sup> untersuchten inneren Komplexsalze der Nitroso-arylhydroxylamine:

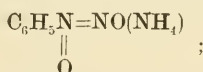


haben die allgemeine Formel:

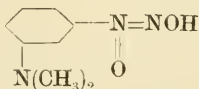


sie stehen den Metallverbindungen der Isonitrosoketone recht nahe, indem auch bei ihnen das Metallatom hauptvalenzartig an ein Oximradikal und nebenvalenzartig an ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom geknüpft ist.

Die Baudischschen Salze sind zum Teil recht schwer löslich in Wasser, so daß sie sich gut zur quantitativen Bestimmung der betreffenden Metalle und zu Trennungsreaktionen eignen. Das „Kupferron“ des Handels ist das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins:

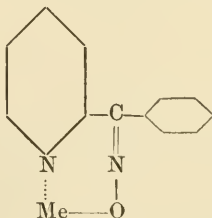


es dient zur quantitativen Bestimmung des Kupfers und des Eisens. Sehr charakteristische innere Komplexsalze leiten sich vom m-Dimethylamino-nitrosophenylhydroxylamin:



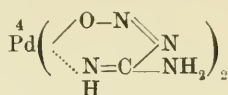
ab; man kennt solche mit Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen und den seltenen Erdmetallen; das Kupfersalz ist zeisiggrün gefärbt, das Eisensalz braunschwarz mit violetttem Schimmer.

Nebenvalenzbindungen zwischen Metall und Stickstoff sind in den inneren Komplexsalzen des  $\alpha$ -Oxims des  $\alpha$ -Benzoylpyridins<sup>2)</sup>:



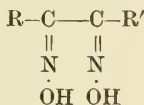
und in dem Palladiumsalz des Nitrosoguanidins<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> O. Baudisch, Ch. Z. **33**, 1298 [1909]; O. Baudisch u. H. Rom, B. **49**, 203 [1916]. <sup>2)</sup> L. Tschugajeff, B. **39**, 3382 [1906].

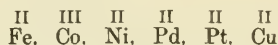


anzunehmen.

Eine besonders wichtige Klasse innerer Komplexsalze leitet sich von den Dioximen der 1,2-Diketone:

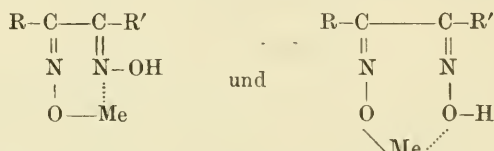


ab; als Metalle kommen insbesondere:



in Betracht, von denen Nickel und Kobalt die charakteristischsten Verbindungen geben.

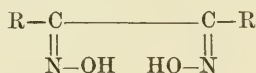
Von den folgenden beiden Konstitutionsformeln der innerkomplexen Dioximsalze:



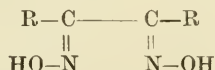
möchte ich im Einklang mit dem Vorgehen von Tschugajeff der ersteren, in der das Metallatom nebenvalenzartig an das N-Atom des zweiten Oximrestes gebunden ist, so daß sich ein heterozyklischer Nebenvalenzsechsring ausbildet, den Vorzug geben.

Mit diesen Formulierungen der Dioximsalze scheint aber nicht zu harmonieren, daß von den stereoisomeren Formen der Dioxime nach Tschugajeff<sup>1)</sup> immer nur das  $\alpha$ -Dioxim, nicht aber das  $\beta$ - und  $\gamma$ -Isomere, innerkomplexe Metallsalze gibt<sup>2)</sup>.

Meisenheimer<sup>3)</sup> konnte nämlich zeigen, daß den  $\alpha$ -Dioximen nicht, wie man früher auf Grund einer irrtümlichen Deutung der Beckmannschen Umlagerung annahm, die syn-Formel:



sondern die anti-Formel:



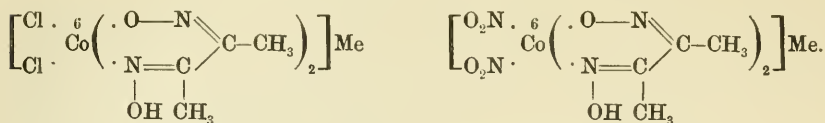
<sup>1)</sup> L. Tschugajeff, Z. a. Ch. **46**, 144 [1905]; B. **41**, 1678, 2226 [1908]; C. **1910**, I, 420; **1911**, I, 870; L. Tschugajeff u. L. Spiro, B. **41**, 2219 [1908].

<sup>2)</sup> Das von F. W. Atack (C. **1913**, II, 1307) isolierte Nickelsalz des Benzil- $\gamma$ -dioxims ist gemäß der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ni}$  kein inneres Komplexsalz; es sind in dieser Verbindung ganz normal die H-Atome der beiden Oximreste durch ein Nickelatom ersetzt.

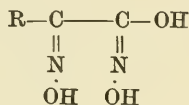
<sup>3)</sup> J. Meisenheimer, B. **54**, 3206 [1921].



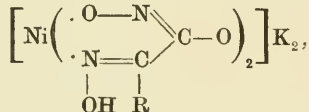




Eine besondere Klasse innerkomplexer Dioximsalze bilden die von Ponzio und Ruggeri<sup>1)</sup> untersuchten Verbindungen, die sich von den Dioximen:



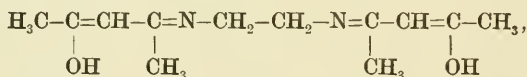
ableiten. Indem sich ein Schwermetallatom ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ) innerkomplex an die Oximreste dieser Dioxime bindet und gleichzeitig der Hydroxylwasserstoff der an Kohlenstoff gebundenen OH-Gruppe durch ein Alkalimetallatom K, Na, ( $\text{NH}_4$ ) ersetzt wird, entstehen die Salze des Typus:



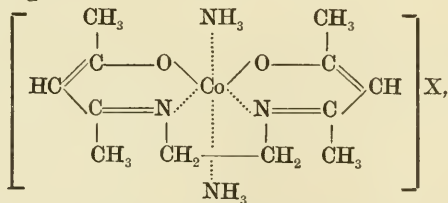
in denen komplexe negative Radikale mit zentralem Metallatom vorhanden sind.

#### h) Innere Komplexsalze von Iminen, Amidinen und verwandten Verbindungen.

Innere Komplexsalze einfacher Imine sind noch nicht bekannt geworden. Um so interessanter ist aber die von Morgan und Smith<sup>2)</sup> gefundene Tatsache, daß das Diimin:



ein Kondensationsprodukt von Azetylazeton und Aethylendiamin, innerkomplexe Kobaltisalze gibt, in denen der zweiwertige Rest des Diimins (Diimin — 2H) vier Koordinationsstellen am Kobalt besetzt. Wie aus der nachstehenden Formel der von Morgan und Smith dargestellten Verbindungen hervorgeht:

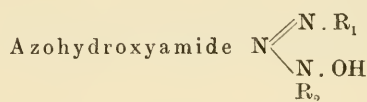
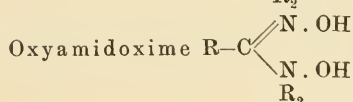
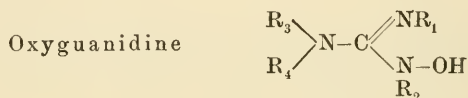
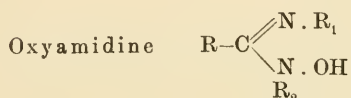


<sup>1)</sup> G. Ponzio u. G. Ruggeri; G. 55, 453 [1925]; C. 1926, I, 64. <sup>2)</sup> G. F. Morgan u. J. D. Main Smith, Soc. 127, 2030 [1925].

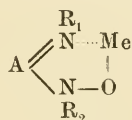
enthalten diese außer dem Diiminrest noch zwei Ammoniakmoleküle, so daß oktaedrische Konfiguration herrscht; besonders charakteristisch sind die drei miteinander orthokondensierten Nebenvale nzringe.

Mit Hilfe von d-Kampfersulfonsäure lassen sich die Salze in aktive Komponenten zerlegen; diese werden nach einiger Zeit inaktiv und lassen sich dann nicht wieder spalten. Morgan und Smith erläutern diese interessanten Isomerieerscheinungen an Hand plausibler oktaedrischer Modelle.

Die Kupfer- und Nickelsalze der Oxyamidine, Oxyguanidine, Oxyamidoxime und Azohydroxyamide:

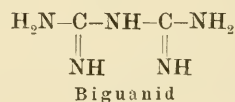
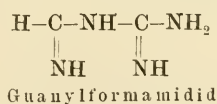
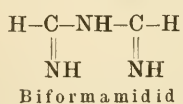


fallen nach Ley und Krafft<sup>1)</sup> durch ihre abnormen Farben auf, indem die Kupfersalze braun bis braunrot, die Nickelsalze (in der Oxyamidinreihe) durchweg gelb gefärbt sind. Da diese Salze außerdem eine äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, so ist an ihrer inneren Komplexnatur nicht zu zweifeln. Als Konstitutionssymbol mag die Formel:

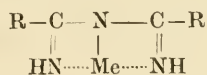


gelten.

Weitere innere Komplexsalze (mit Kupfer und Nickel) leiten sich nach Ley und Müller<sup>2)</sup> von den Amidinen:

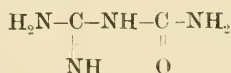


ab; Ley zieht für sie die Formel



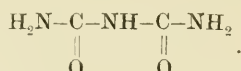
in Betracht.

Vom Biguanid kommen wir durch Ersatz der C=NH-Reste durch Karbonyle zu dem Diziandiamidin:

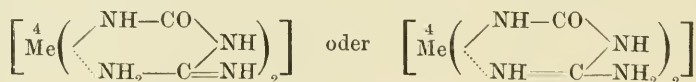


und dem wichtigen Biuret:

<sup>1)</sup> H. Ley u. P. Krafft, B. 40, 697 [1907]. <sup>2)</sup> H. Ley u. F. Müller, B. 40, 2950 [1907].

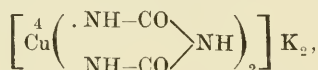


Von den innerkomplexen Dizyandiamidinsalzen <sup>1)</sup>, denen man die Formel:

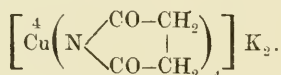


zuerteilen kann, zeichnet sich das gelbbraune Nickelsalz durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus; Großmann und Schück <sup>2)</sup> haben daher Dizyandiamidin als spezifisches Nickelreagens empfohlen (1906); mit Hilfe dieser Verbindung kann man Nickel bequem von Kobalt, Zink, Eisen und Aluminium trennen.

Das wichtigste innere Komplexsalz des Biurets ist die Kupferkaliumverbindung:

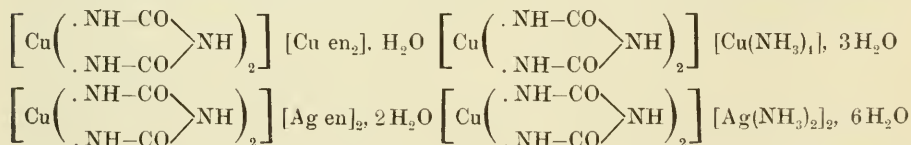


auf deren Bildung die charakteristische Reaktion des Biurets mit Kupferhydroxyd und Alkali zurückzuführen ist. Tschugajeff <sup>1)</sup> vergleicht dieses Salz in seiner Konstitution mit der Sukzinimidverbindung:



Substituieren wir in der mittelständigen NH-Gruppe des Biurets den Wasserstoff, so wird die Biuretreaktion nicht wesentlich geschwächt; führen wir einen Substituenten in eine der beiden NH<sub>2</sub>-Gruppen ein, so wird die Reaktion beinahe oder ganz verhindert; werden beide NH<sub>2</sub>-Gruppen substituiert (durch je einen Rest), so verschwindet die Reaktion gänzlich <sup>3)</sup>.

Weitere Biuret-Kupfersalze liegen in den Traubeschen Verbindungen <sup>4)</sup>:



vor; von ihnen verdienen die beiden oberen Verbindungen besonderes Interesse, weil sie Vereinigungen positiver und negativer Komplexionen darstellen, die beide durch Kupfer zentriert sind <sup>5)</sup>.

Anhangsweise sei noch auf eine Arbeit von K. A. Hofmann und Ehrhardt <sup>6)</sup> über Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Mangansalze der Oxaminsäure, des Oxamids, des Semioxamazids, des Oxalylhydrazids, des Hydr-

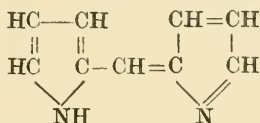
<sup>1)</sup> L. Tschugajeff, B. 40, 1975 [1907]. <sup>2)</sup> H. Großmann u. B. Schück, B. 39, 3356 [1906]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu H. Schiff, A. 299, 236 [1898]; 352, 73 [1907] u. H. Biltz u. A. Jeltsch, B. 56, 1914 [1923]. <sup>4)</sup> W. Traube, B. 54, 3225 [1921]. <sup>5)</sup> Eine entsprechende Verbindung der Kobaltreihe ist das Salz  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] [\text{Co en}_3]$ . <sup>6)</sup> K. A. Hofmann u. U. Ehrhardt, B. 46, 1457 [1913].

oxyloxamids, der Oxalylhydroxamsäure und des Formoxims hingewiesen. Von den Oxalsäurederivaten hat Oxaminsäure die geringste, Oxalylhydrazid die höchste Fähigkeit zur Bildung innerer Komplexsalze, so daß die Zahl der Amid- bzw. Imidgruppen die Tendenz zur inneren Komplexsalzbildung stark begünstigt. Parallel mit der Stärke der Nebervalenzabsättigung geht bei den Kupfersalzen eine Verschiebung der Farbe von Blau durch Violett und Rosa nach Braun, bei den Nickelsalzen eine solche von Grün nach Orange gelb. Die Amid- und Imidgruppen betätigen Restaffinitäten gegen Kupfer und Nickel, nicht aber gegen Eisen und Mangan; zur Komplexbildung des Eisens bedarf es der  $=N-O$ -Gruppe des Hydroxylamins.

### i) Innere Komplexsalze der Dipyrrylmethene und der Porphyrine.

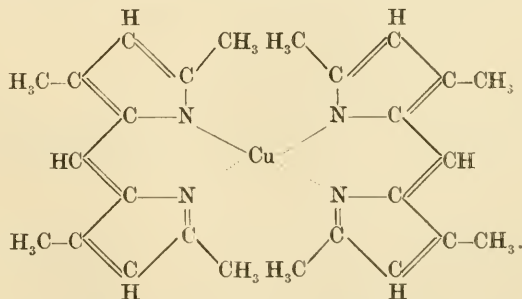
Zu den wichtigsten inneren Metallkomplexen gehören vor allem die beiden Chlorophylle a und b und das Hämochromogen, die Farbstoffkomponente des Blutfarbstoffs. Trotz intensiver Bearbeitung dieser Farbstoffe ist auch heute ihre Konstitution noch nicht in allen Einzelheiten bekannt. Soviel ist aber sicher, daß sie nahe verwandt mit den Metallverbindungen der Porphyrine sind, welche ihrerseits zur Gruppe der Dipyrrylmethene gehören.

Die Dipyrrylmethenfarbstoffe sind in den letzten Jahren in großer Zahl von H. Fischer<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern dargestellt worden; sie lassen sich auf das Konstitutionsschema:



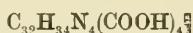
zurückführen. Von ihren Eigenschaften interessiert uns hier besonders ihre große Neigung, mit Schwermetallsalzen (vor allem mit Kupfersalzen) innere Komplexverbindungen zu geben, die sich durch Beständigkeit gegen Alkalien, aber leichte Zersetzlichkeit durch Säuren auszeichnen.

Erwähnt sei hier als Beispiel das innerkomplexe Kupfersalz eines Tetramethyldipyrrylmethens, welches schön grün gefärbt ist; es entsteht aus dem Pyrrolkörper mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung und besitzt die Formel:

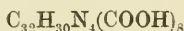


<sup>1)</sup> H. Fischer u. M. Schubert, B. 56, 1202 [1923]; H. Fischer und H. Ammann, B. 56, 2324 [1923].

Von den natürlichen Porphyrinfarbstoffen sind bisher am besten das Koproporphyrin<sup>1)</sup> (z. B. in der Hefe vorhanden):



und das Uroporphyrin<sup>2)</sup> (z. B. im Harn vorhanden):



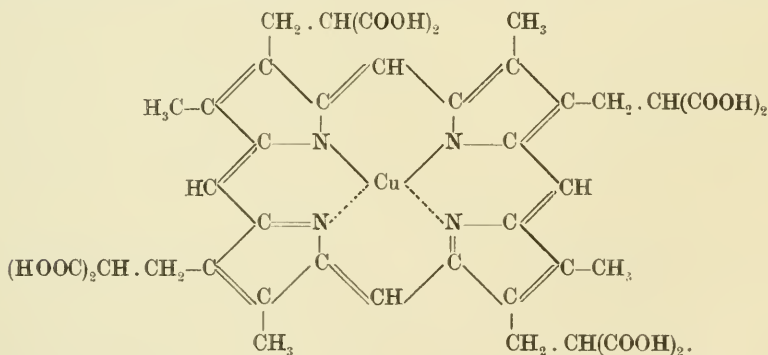
bekannt, deren Grundkörper, das Aetioporphyrin:



sich auch durch Abbau der beiden Chlorophylle und des Blutfarbstoffs erhalten läßt.

Aus allen drei Porphyrinen lassen sich mit Leichtigkeit innerkomplexe Metallderivate darstellen; von diesen bietet die Kupferverbindung des Uroporphyrins, das sog. Turazin<sup>3)</sup>, ein ganz besonderes Interesse, weil es als färbendes Prinzip in den Schwungfedern mancher tropischer Turakusarten vorkommt. Durch Einwirkung von Kupferazetat auf den Methylester des Uroporphyrins hat sich der Methylester des Turazins partiell synthetisieren lassen.

Die nachstehende, recht symmetrisch gebaute Konstitutionsformel des Turazins, die in einigen Einzelheiten wohl noch Abänderungen erfahren wird, mag uns ein Bild von dem inneren Aufbau der Metallporphyrine geben (siehe aber vor allem auch die Formulierung von H. Fischer):



Ueber die Konstitution des Hämochromogens, der Farbstoffkomponente des Blutfarbstoffs, steht soviel fest, daß ein innerkomplexes Eisensalz vorliegt, dessen Eisenatom, ähnlich wie das Kupferatom im Turazin, an die N-Atome von vier Pyrrolkernen gebunden ist, die ihrerseits durch Kohlenstoffbrücken miteinander verknüpft sind; die beiden Chlorophylle sind als innerkomplexe Magnesiumsalze zu betrachten.

<sup>1)</sup> H. Fischer u. Mitarbeiter, H. 138, 55 [1924]; 140, 232 [1924]; 144, 101 [1925]; A. 450, 201 [1926] (Synthese). <sup>2)</sup> H. Fischer u. Mitarbeiter, H. 95, 52 [1915]; 140, 232 [1924]; 149, 67 [1925]. <sup>3)</sup> H. Fischer u. J. Hilger, H. 128, 167 [1923]; 138, 49 [1924].



Im übrigen ist es aber noch nicht möglich, für diese wichtigen Tier- und Pflanzenfarbstoffe, die durch Abbau das obengenannte Aetioporphyrin geben, Konstitutionsbilder aufzustellen, die voll befriedigen. Weiß man doch nicht einmal mit voller Sicherheit, ob das Hämochromogen zwei- oder dreiwertiges Eisen enthält<sup>1)</sup>.

In bezug auf die Bindung und Wertigkeit der Metallatome in diesen Farbstoffen enthalten die Arbeiten von K. Kunz<sup>2)</sup> einen neuen, interessanten Gesichtspunkt.

---

<sup>1)</sup> H. Fischer u. K. Schneller, H. 128, 230 [1923]. <sup>2)</sup> K. Kunz u. O. Günther, B. 56, 2027 [1923]; — u. W. Stühlinger, B. 58, 1860 [1925]; — u. K. Sehrbunt, B. 58, 1868 [1925].

### III. Rein organische Molekülverbindungen.

Da wohl jede organische Verbindung einen mehr oder weniger großen Betrag an Restaffinität (freier Affinität) besitzt, also mehr oder weniger ungesättigt ist, so folgt ohne weiteres, daß die Schar der rein organischen Molekülverbindungen eine ganz gewaltige sein muß. In der Tat läßt sich schon heute eine große Zahl derartiger Verbindungen in kristallisiertem Zustande darstellen; noch größer ist die Zahl solcher Molekülverbindungen, die nur in flüssigem Zustand im Gleichgewicht mit ihren Komponenten existieren, also nicht die Fähigkeit besitzen, Gitterpunkte eines Kristallgitters zu besetzen. Eine restlose Aufzählung der rein organischen Molekülverbindungen ist im Rahmen dieses Buches unmöglich. Wir müssen uns darauf beschränken, durch Heraushebung der wichtigsten Typen eine allgemeine Orientierung zu geben und so einer zukünftigen, einwandfreien Systematik die Wege zu ebnen.

Nachdem zunächst der Nachweis, die Darstellung und die allgemeinen Eigenschaften der kristallisierten und flüssigen rein organischen Molekülverbindungen erörtert worden sind, sollen die wichtigsten Verbindungsreihen systematisch besprochen werden. Dann soll auf die Bedeutung der rein organischen Molekülverbindungen für das Verständnis der Kristallstrukturen, der Adsorptionen und der Lösungen hingewiesen werden.

#### 1. Nachweis, Darstellung und Eigenschaften der rein organischen Molekülverbindungen.

##### a) Nachweis kristallisierter organischer Molekülverbindungen.

Der Nachweis kristallisierter, rein organischer Molekülverbindungen gestaltet sich heute recht einfach, wenn die Komponenten unzersetzt schmelzen. Man nimmt entweder die Erstarrungskurve der Komponenten-gemische auf<sup>1)</sup>, oder aber, was viel leichter auszuführen ist, die im wesentlichen mit ihr zusammenfallende Schmelzkurve. Das Schmelzverfahren, insbesondere das „Auftau-Schmelzverfahren“ von H. Rheinboldt<sup>2)</sup>, ist stets dann anzuwenden, wenn die Stoffgemische zu starken Unterkühlungen neigen, was bei organischen Verbindungen sehr häufig der Fall ist.

---

<sup>1)</sup> Siehe hierzu vor allem die zahlreichen Arbeiten von R. Kremann und seiner Schule in den Monatsheften für Chemie, etwa von 1904 ab. <sup>2)</sup> H. Rheinboldt mit K. Hennig u. Mariette Kircheisen, J. pr. [2] 111, 242 [1925]; 112, 187 [1926]; 113, 199, 348 [1926].

Aus der Form des Auftau-Schmelzdiagramms läßt sich direkt ablesen, ob zwei Komponenten eine Verbindung miteinander geben und wie diese zusammengesetzt ist. Auch erfahren wir aus der Kurve, ob die Molekülverbindung einen scharfen Schmelzpunkt hat, oder ob sie eine Schmelzpunktlinie besitzt; im letzteren Falle schmilzt sie inhomogen, d. h. unter Abscheidung einer der beiden Komponenten.

Schmilzt die eine oder andere der beiden Komponenten unter Zersetzung, so kann der exakte Nachweis der Molekülverbindung durch systematische Löslichkeitsbestimmungen erbracht werden; doch ist diese Methode recht umständlich.

Im folgenden sei das Auftau-Schmelzverfahren kurz charakterisiert <sup>1)</sup>;

hierbei sei vorausgesetzt, daß die Komponenten in geschmolzenem Zustand unbegrenzt mischbar, in festem Zustand dagegen ineinander unlöslich sind.

Nach der Phasenlehre müssen wir drei Fälle unterscheiden:

1. Die Komponenten bilden keine Verbindung miteinander.

2. Die Komponenten vereinigen sich zu einer homogen schmelzenden Verbindung.

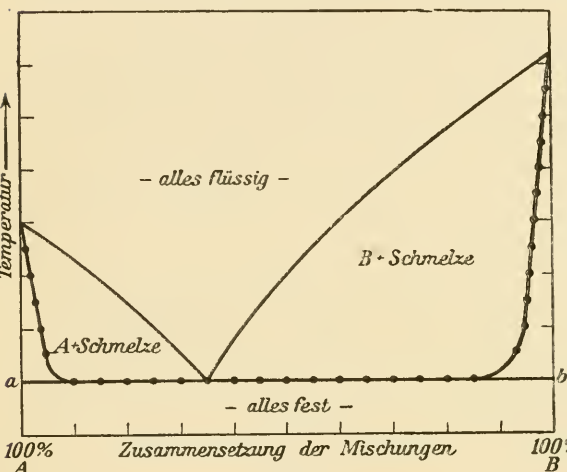


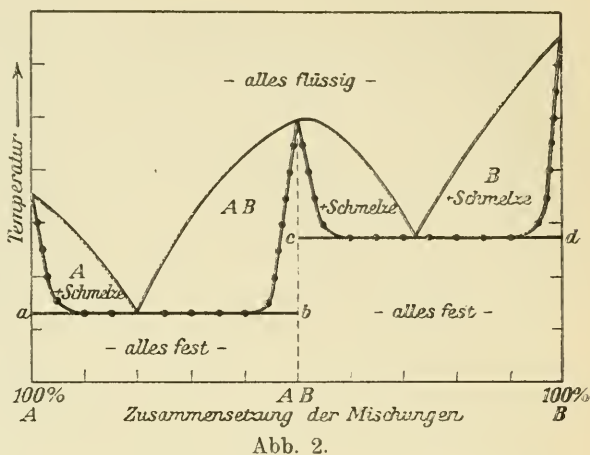
Abb. 1.

3. Die Komponenten geben eine inhomogen schmelzende Verbindung miteinander.

Fall 1. Die Abbildung 1 zeigt, daß in dem Zustandsdiagramm zweier Stoffe, die miteinander keine Verbindung bilden, nur drei Punkte vorliegen, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, die beiden reinen Stoffe A und B sowie das eutektische Gemisch beider Stoffe. Alle anderen Mischungsverhältnisse weisen dagegen keinen scharfen Schmelzpunkt auf, sondern schmelzen unscharf nach vorangehendem Auftauen. Wie aus dem Zustandsdiagramm hervorgeht, entspricht der Beginn des Schmelzens (Auftauens) der Temperatur der eutektischen, das Ende des Schmelzens der Temperatur der primären Kristallisation. Beginn und Ende des Schmelzens, also „Auftaupunkt“ und „Schmelzpunkt“, lassen sich scharf beobachten. Bei Gemischen, die relativ viel Eutektikum enthalten, liegt der „Auftaupunkt“ genau auf der eutektischen Horizontale  $a - b$ , verschiebt sich jedoch bei

<sup>1)</sup> H. Rheinboldt mit K. Hennig u. Mariette Kircheisen l. c.

den Gemischen, die in der Nähe der beiden reinen Stoffe *A* oder *B* liegen, praktisch nach deren Schmelzpunkt hin. Die „Auftaukurve“ nimmt also von dem Schmelzpunkt des Stoffes *A* einen Verlauf steil abwärts zu der eutektischen Horizontale *a—b*, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor dem Stoffe *B* zu dessen Schmelzpunkt an.



Fall 2. Für den Fall, daß zwei Stoffe sich zu einer homogen schmelzenden Verbindung vereinigen, weist das Zustandsdiagramm (Abb. 2) fünf Punkte auf, wo „Auftaupunkt“ und „Schmelzpunkt“ zusammenfallen: die beiden reinen Stoffe *A* und *B*, die Verbindung *AB* und die beiden Eutektika der Verbindung mit den reinen Stoffen. Die „Auftaukurve“ verläuft also von dem Schmelzpunkt des Stoffes *A* steil abwärts zu der eutektischen Horizontale *a—b*, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor der Lage der Verbindung *AB* (Maximum der Schmelzkurve) steil zu deren Schmelzpunkt empor, um kurz danach wiederum zu der zweiten eutektischen Horizontale *c—d* abzufallen, der sie über das zweite Eutektikum hinaus folgt, um schließlich im Schmelzpunkt des Stoffes *B* sich mit der Schmelzkurve zu vereinigen. Die „Auftaukurve“ gewährt also durch die Festlegung der eutektischen Horizontalen — bereits mit wenigen Versuchen — ein eindeutiges Urteil über die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung und weist scharf auf die Zusammensetzung der Verbindung hin.

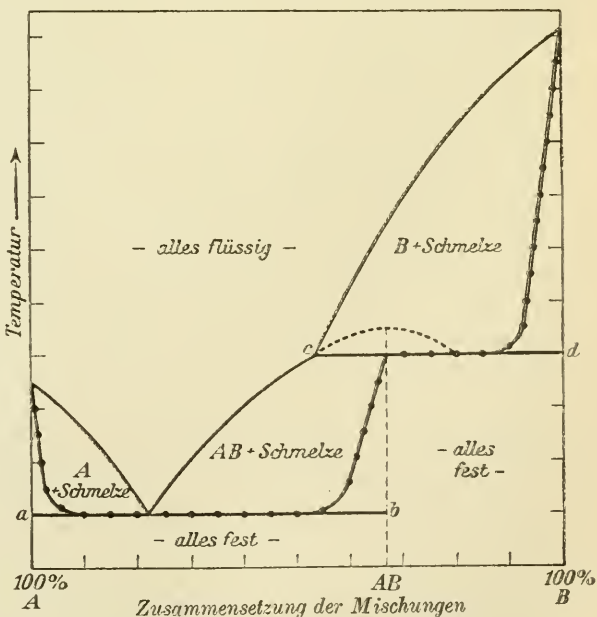


Abb. 3.

Fall 3. Das Zustandsdiagramm zweier Stoffe, die sich zu einer inhomogen schmelzenden Verbindung vereinigen (Abb. 3), enthält wiederum nur drei Punkte scharfen Schmelzens, die der „Auftau“- und „Schmelzkurve“ gemeinsam sind: die beiden reinen Stoffe  $A$  und  $B$  sowie das Eutektikum der Verbindung  $AB$  mit dem Stoffe  $A$ . Aber die „Auftaukurve“ gibt auch in diesem Falle die Zusammensetzung der Verbindung genau an. Sie verläuft von dem Schmelzpunkt des Stoffes  $A$  zu der eutektischen Geraden  $a-b$ , folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor der Lage der Verbindung  $AB$  an, um bei dieser in die zweite Horizontale  $c-d$  einzumünden; dieser folgt sie bis kurz vor den reinen Stoff  $B$ , in dessen Schmelzpunkt sie endet. Die „Auftaukurve“ weist also eindeutig auf das hypothetische Maximum der Schmelzpunktkurve hin.

Es sei noch besonders betont, daß die Erstarrungs- bzw. Schmelzkurven naturgemäß nur Auskunft über solche Verbindungen geben können, die bei den Kurventemperaturen existenzfähig sind. Falls die Kurven keine Verbindung anzeigen, ist es immerhin nicht völlig ausgeschlossen, daß man bei tieferen Temperaturen die gewünschte Verbindung doch noch fassen kann. Die beim Erstarren entstandenen Komponentengemische können sich nämlich beim Abkühlen — was aber recht selten der Fall ist — noch nachträglich in Verbindungen umwandeln<sup>1)</sup>. Ferner ist zu berücksichtigen, daß im Temperaturgebiet der Kurven metastabile Molekülverbindungen existieren können, die dann leicht übersehen werden, wenn ihre Umwandlungs- bzw. Zersetzungsgeschwindigkeiten relativ groß sind.

### b) Nachweis flüssiger organischer Molekülverbindungen.

Unsere Betrachtungen über organische Molekülverbindungen würden recht einseitig ausfallen, wenn wir uns nur auf die Untersuchung kristallisierter Verbindungen beschränken würden. Denn es ist für die Frage nach der Existenz der Molekülverbindungen von sekundärer Bedeutung, ob sie die Fähigkeit haben Kristallgitterpunkte zu besetzen oder nicht.

Daß man auch heute noch besonderen Wert darauf legt, kristallisierte organische Molekülverbindungen darzustellen, ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß man zwar ganz einwandfrei die Existenz und die Zusammensetzung kristallisierter Verbindungen nachweisen kann, daß aber die exakte Untersuchung flüssiger Kombinationen mehrerer Stoffe bisher recht große Schwierigkeiten macht, die man erst in jüngster Zeit zu überwinden beginnt.

Qualitativ ist das Vorhandensein einer Molekülverbindung (eines Solvats) in einem flüssigen Komponentengemisch dann nachgewiesen, wenn das

<sup>1)</sup> Diese sekundären Umwandlungen lassen sich bei der sogenannten thermischen Analyse (Aufnahme der Abkühlungskurven) dann erkennen, wenn die Umwandlungswärme erheblich ist und keine Verzögerungserscheinungen eintreten.



Vermischen der Komponenten mit einer Aenderung des Absorptionsspektrums, also einer wesentlichen Farbänderung verbunden ist, und sich dann bei nahverwandten Kombinationen entsprechend gefärbte Molekülverbindungen in kristallisierter Form isolieren lassen.

So entsteht bekanntlich beim Vermischen von Nitrobenzol und Anilin eine rot gefärbte Flüssigkeit, aus der sich die beiden Komponenten wieder in unveränderter Form zurückgewinnen lassen, ein Zeichen, daß keine Zersetzung eingetreten ist. Da nun m-Dinitrobenzol mit Anilin eine kristallisierte, rote Verbindung gibt <sup>1)</sup>, die beim Erhitzen in eine rote Schmelze übergeht, so ist nicht daran zu zweifeln, daß in dem Flüssigkeitsgemisch von Nitrobenzol und Anilin eine rote Molekülverbindung enthalten ist (im Gleichgewicht mit den Komponenten).

Ebenso müssen wir die Tatsache, daß sich aromatische Aminoketone in Alkoholen zu Flüssigkeiten lösen, die ganz erheblich tiefer farbig sind als die Lösungen dieser Ketone in indifferenten Stoffen <sup>2)</sup>, auf die Bildung von flüssigen Molekülverbindungen zwischen Aminoketonen und Alkoholen zurückführen, zumal tieffarbige Verbindungen der Aminoketone mit Phenolen in kristallisierter Form rein dargestellt werden können.

Auch bei den Chinhydronen und zahlreichen anderen Verbindungsreihen stoßen wir auf solche Tatsachen.

Ueber die quantitative Zusammensetzung der Molekülverbindungen geben diese Farberscheinungen natürlich keine Auskunft.

Hier setzen nun die Arbeiten von G. Weißenberger <sup>3)</sup> und seinen Schülern ein, die ganz systematisch mit Hilfe von Dampfdruckmessungen den Nachweis von Molekülverbindungen in flüssigen Lösungen zu führen suchen. Ihre Methodik besteht darin, daß sie in solchen Flüssigkeitsgemischen, in denen die eine Komponente schwer flüchtig ist, die Partialdampfdrucke der leichter flüchtigen Komponente bestimmen, diese dann nach Raoult und van't Hoff theoretisch berechnen, die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten ( $p_{\text{gef.}} - p_{\text{ber.}}$ ) bilden und die Differenzen in ein Koordinatensystem eintragen. Falls nun in den untersuchten flüssigen Mischungen eine Molekülverbindung (im Gleichgewicht mit den Komponenten) vorhanden ist, erhält man negative Differenzwerte; diese bilden eine sog. „Differenzkurve“, die bei der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung einen Extremwert besitzt.

Daß sich aus der Lage des Extremwertes wirklich auf die Zusammensetzung der Molekülverbindung schließen läßt, geht daraus hervor, daß man häufig dann, wenn sich die gesuchte Molekülverbindung in

<sup>1)</sup> P. van Romburgh, C. 1911, II, 444.    <sup>2)</sup> P. Pfeiffer, A. 440, 265 [1925].

<sup>3)</sup> G. Weißenberger u. Mitarbeiter, M. 45, 187, 281, 413, 425, 437, 449 [1924]; 46. 47. 57. 157. 167. 281, 291, 295, 301, 471; Z. a. Ch. 151, 77 [1926].

kristallisierter Form isolieren läßt, in festem und flüssigem Zustand das gleiche Molekularverhältnis findet.

Das trifft z. B. bei dem System Phenol + Azeton zu. Nach Schmidlin und Lang<sup>1)</sup> hat die kristallisierte Molekülverbindung die Formel  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $1\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ; bei den flüssigen Azeton-Phenolmischungen liegt der Extremwert der „Differenzkurve“ ebenfalls bei dem Molekularverhältnis 2 : 1.

Zum Nachweis von Molekülverbindungen in flüssigen Systemen kommt außer den Dampfdruckmessungen auch die Bestimmung der inneren Reibung in Betracht; darauf hat vor allem Kurnakow<sup>2)</sup> hingewiesen. Auch die Messung der Oberflächenspannung läßt sich zu diesem Zweck verwenden<sup>3)</sup>.

### c) Darstellung kristallisierter organischer Molekülverbindungen.

Hat man durch Aufnahme der Erstarrungs- bzw. Schmelzkurve den exakten Nachweis der Existenz einer organischen Molekülverbindung geführt, so bietet ihre Reindarstellung dann keine erhebliche Schwierigkeit, wenn sie homogen erstarrt, also einen scharfen Schmelzpunkt hat. Man braucht dann nur die Komponenten im richtigen molekularen Verhältnis zusammenzuschmelzen und die Schmelze erstarren zu lassen. Die erstarrte kristallinische Masse (das Erstarren geht bei konstanter Temperatur vor sich) stellt die gesuchte Molekülverbindung dar. Falls aber die Molekülverbindung inhomogen schmilzt, so findet nach der Phasenlehre beim Erstarren des flüssigen, stöchiometrisch zusammengesetzten Komponenten-gemisches zunächst bei stetig fallender Temperatur Abscheidung einer der beiden Komponenten statt, bis dann bei einer bestimmten Temperatur die Bildung der kristallisierten Molekülverbindung beginnt, worauf die primär auskristallisierte Komponente nach und nach ebenfalls in die Molekülverbindung übergeht. Bei den inhomogen schmelzenden Molekülverbindungen wird man also auf diesem Wege nur dann eine einigermaßen reine Verbindung erhalten, wenn man durch sehr langsames Abkühlen und durch gutes Rühren dafür sorgt, daß die primär ausgeschiedene Komponente Zeit und Gelegenheit zur Umbildung in die Molekülverbindung hat.

Mit dieser Darstellungsweise kristallisierter organischer Molekülverbindungen durch Erstarrenlassen der Schmelzen wird man aber im allgemeinen nicht zufrieden sein, da man Wert darauf legen wird, einzelne, möglichst gut charakterisierte Kristallindividuen zu erhalten. Man wird sich also nach geeigneten Lösungsmitteln und Kristallisationsbedingungen umsehen müssen.

Praktisch geht man fast immer rein empirisch vor. Man sucht Lösungsmittel aus, in denen die Löslichkeiten der beiden Komponenten nicht allzu gering und allzu verschieden sind, löst die Komponenten auf, dampft zur

<sup>1)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. 43, 2806 [1910]. <sup>2)</sup> N. S. Kurnakow u. Mitarbeiter, Ph. Ch. 83, 481 [1913]. <sup>3)</sup> G. Weißenberger, l. c.

beginnenden Kristallisation ein oder läßt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Hierbei ist zu beachten, daß man das geeignete Mengenverhältnis der Komponenten erst durch Ausprobieren feststellen muß. Es fällt nicht immer mit dem molekularen Verhältnis der Komponenten in der kristallisierten Verbindung zusammen. Sind die Löslichkeitsunterschiede der Komponenten einigermaßen erheblich, so wird man meist einen mehr oder weniger großen Ueberschuß des leichter löslichen Bestandteils anwenden müssen.

Gelegentlich kann man sein Ziel auch dann erreichen, wenn bei dem angewandten Lösungsmittel und den angewandten Mengenverhältnissen der Bodenkörper im Gleichgewichtszustand aus einer der beiden oder aus beiden Komponenten und nicht aus der gesuchten Verbindung besteht. Man muß dann dafür sorgen, daß aus einer in der Wärme hergestellten, bei gewöhnlicher Temperatur stark übersättigten Lösung die Kristallisation noch vor dem völligen Erkalten einsetzt und vor allem schnell erfolgt, wobei das Einsäen eines Kriställchens der Verbindung zweckmäßig ist. Dann kann es vorkommen, daß sich die gesuchte Verbindung als metastabiles System absetzt und so isoliert werden kann. Beim längeren Verweilen der Verbindung unter der Mutterlauge tritt natürlich Zersetzung in die Komponenten ein.

Bei Molekülverbindungen, die schwierig aus ihren Lösungen kristallisieren, verfährt man zweckmäßig so, daß man die Komponenten zunächst vorsichtig zusammenschmilzt, die Schmelze erstarren läßt und dann aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert. Es sind so von vornherein Keime der gesuchten Verbindung in der Flüssigkeit vorhanden, so daß ihre kristallinische Abscheidung ungemein erleichtert wird.

Immer wird man sich unter dem Mikroskop davon überzeugen, daß man einheitliche Kristalle vor sich hat. Um sicher zu sein, daß nicht etwa eine feste Lösung der Komponenten ineinander vorliegt, wird man entweder die Form der Erstarrungs- bzw. Schmelzkurve zu Rate ziehen oder aber die Molekülverbindung bei Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse der Komponenten auskristallisieren lassen<sup>1)</sup> und die einzelnen Substanzproben analysieren. Liegt eine echte chemische Verbindung vor, so muß ihre Zusammensetzung unabhängig von den gewählten Mengenverhältnissen der Komponenten sein.

Für die planmäßige Darstellung organischer Molekülverbindungen bedeutet eine Arbeit von O. Dimroth<sup>2)</sup> einen großen Fortschritt. Dimroth zeigt, daß man auf Grund der von ihm abgeleiteten Formel:

$$\frac{S_C}{S_A \cdot S_B} = G$$

<sup>1)</sup> Es ist ja zu berücksichtigen, daß die Molekülverbindung in gelöstem Zustand im Gleichgewicht mit den Komponenten steht. <sup>2)</sup> O. Dimroth, A. 438, 58 [1924].

leicht die besten Bedingungen für die Kristallisation der gesuchten Verbindung finden kann (durch Löslichkeitsbestimmungen), ohne darauf angewiesen zu sein, Lösungsmittel für Lösungsmittel durchzuprobieren, bis zufällig das geeignete gefunden ist. In dieser Formel bedeuten die Größen  $S_A$ ,  $S_B$  und  $S_C$  „Sättigungsgrade“, d. h. die Quotienten  $\frac{\text{Konzentration}}{\text{Löslichkeit}}$  der drei Stoffe A, B und C, von denen A und B die Komponenten, C die Molekularverbindung darstellt. G ist eine für eine Molekülverbindung charakteristische Zahl, die unabhängig von der Natur des angewandten Lösungsmittels ist.

#### d) Allgemeine Eigenschaften der organischen Molekülverbindungen.

Die rein organischen Molekülverbindungen lassen sich im allgemeinen wieder leicht in ihre Komponenten zerlegen, so daß die zwischen letzteren wirkenden Valenzkräfte nur schwach sein können. Das gilt für die homogen schmelzenden, wie auch für die inhomogen schmelzenden Molekülverbindungen; sie sind schon in der Schmelze partiell in ihre Komponenten gespalten, mit denen sie im Gleichgewicht stehen. Auch in Lösung sind die organischen Molekülverbindungen weitgehend dissoziiert. Besonders auffällig ist der zersetzende Einfluß eines Lösungsmittels, wenn eine der beiden Komponenten in diesem fast unlöslich ist. Dann findet man sehr häufig, daß geradezu quantitative Zerlegung der Molekülverbindung erfolgt, indem sich die unlösliche Komponente analytisch rein ausscheidet.

Sehr ausgedehnte vergleichende Studien über die Existenz und Beständigkeit rein organischer Molekülverbindungen verdanken wir Kremann und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup>. Sie haben möglichst vollständige Erstarrungsdiagramme von Gemischen der Komponenten aufgenommen, so daß sich die etwaige Nichtexistenz einer bestimmten Kombination einwandfrei feststellen ließ. Auch konnte aus der Art der Abflachung des Maximums im domförmigen Teil der Kurve — bei Zusatz und bei Abwesenheit eines inerten Stoffes — auf die mehr oder weniger weitgehende Dissoziation der Molekülverbindung in geschmolzenem Zustand geschlossen werden. Eine quantitative Auswertung der Kurven war aber nicht möglich.

Kremann<sup>2)</sup> kommt zu folgender allgemeinen Auffassung über die Bildung organischer Molekülverbindungen (der aromatischen Reihe):

Maßgebend für die Neigung heteropolarer Derivate des Benzols<sup>3)</sup>, in festem Zustand Verbindungen untereinander einzugehen, ist in erster

<sup>1)</sup> R. Kremann u. Mitarbeiter, Monatshefte von 1904 bis 1925. <sup>2)</sup> R. Kremann u. G. Grasser, M. 37, 723, 761 [1916]; R. Kremann, „Die Restfeldtheorie der Valenz“ (Stuttgart 1923), Seite 61. <sup>3)</sup> Heteropolar zueinander verhalten sich nach Kremann aromatische Kohlenwasserstoffe und Nitrokörper, Amine u. Nitrokörper, Amine und Phenole usw.



Linie der gegenseitige Unterschied ihrer Einzelaaffinitäten. Wird der „Schwellenwert“ dieses Unterschieds nicht erheblich überschritten, so tritt der Einfluß der Stellung der Substituenten hervor, und zwar wirkt steigende Asymmetrie in der Stellung der Substituenten der Betätigung der vorhandenen Affinitäten in steigendem Maße entgegen (sterische Valenzbehinderung). Man kann folgende drei Typen im Verhalten organischer Verbindungen gegeneinander unterscheiden:

Typus A. Der Unterschied der Einzelaaffinitäten der Komponenten ist so klein, daß die beiden Komponenten Verbindungen überhaupt nicht bzw. höchstens von entsprechend großem Dissoziationsgrad liefern, so daß es zur Abscheidung derselben in festem Zustande nicht kommt. Dies ist beispielsweise der Fall in den Systemen der Mononitrokohlenwasserstoffe mit Naphtalin bzw. Aminen.

Typus B. Der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten ist so groß, daß es zur Abscheidung von Verbindungen in festem Zustande kommen kann, aber der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung ist von gleicher Größenordnung, so daß je nach der Stellung der substituierten Gruppen im Molekül der erste oder zweite Einfluß überwiegt, und es zur Abscheidung einer festen Verbindung kommt oder nicht. Dies ist z. B. in den Systemen der Dinitrokohlenwasserstoffe mit Naphtalin und Anilin der Fall.

Typus C. Der Unterschied der Einzelaaffinitäten der Komponenten ist so groß, daß der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung überdeckt wird, beispielsweise der eine Stoff mit allen Isomeren vom Typus des zweiten Stoffes Verbindungen in festem Zustand zu liefern vermag, wie dies der Fall ist bei den Trinitrokohlenwasserstoffen mit den drei isomeren Phenylendiaminen. Vornehmlich zwei Faktoren beeinflussen also die Verbindungsfähigkeit zweier Stoffe:

1. solche, die direkt die Polarität der Komponenten verändern;
2. solche, welche dies im besonderen durch sterische Einflüsse tun.

Ob sich diese Betrachtungen von Kremann als Grundlage zum tieferen Eindringen in das schwierige Gebiet der Lehre von der Natur der Restaffinitäten eignen, muß die weitere Erfahrung zeigen.

### e) Systematik der organischen Molekülverbindungen.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über die Konstitution der rein organischen Molekülverbindungen, die das wichtige Resultat ergeben haben, daß die Restaffinitäten organischer Verbindungen mehr oder weniger streng lokalisiert sind (siehe hierzu S. 15 ff.), ist die Forschung auf diesem Gebiete noch nicht so weit vorgeschritten, daß wir eine einwandfreie Systematik auf konstitutioneller Grundlage durchführen könnten. Immerhin heben sich immer klarer einzelne große,



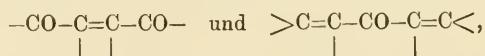
in sich geschlossene Gruppen von Molekülverbindungen heraus, so die Gruppe der Chinhydrone, die Gruppe der Molekülverbindungen der Ketone, die Gruppe der Molekülverbindungen der Nitrokörper usw.

Die von uns getroffene provisorische Einteilung, die im einzelnen aus den Kapitelüberschriften zu erkennen ist, faßt immer solche Molekülverbindungen zu einer Gruppe zusammen, deren eine Komponente ein und derselben Körperklasse angehört. Naturgemäß läßt sich so nicht vermeiden, daß im Prinzip jede Verbindung an zwei verschiedenen Stellen erscheint, da sie eben nach zwei Richtungen hin Beziehungen aufweist.

Um diesem Uebelstand abzuhelpen, wollen wir im allgemeinen so verfahren, daß in jedem Kapitel nur solche Verbindungen besprochen werden, deren zweite Komponente in den vorhergehenden Kapiteln noch nicht für die Systematik Verwendung gefunden hat. Ausnahmen sollen dann gemacht werden, wenn durch dieses Vorgehen konstitutionell klar erkannte Zusammenhänge verwischt würden. Beginnen wollen wir mit den Molekülverbindungen der Chinone und verwandter Verbindungen, den sog. Chinhydrone, da diese konstitutionell weitgehend aufgeklärt sind.

## 2. Molekülverbindungen der Chinone und verwandter Verbindungen (Chinhydrone).

Unter dem Chinhydron verstand man zunächst nur die metallisch glänzende, grüne Verbindung von Chinon und Hydrochinon, dann wurde der Begriff der „Chinhydrone“ gebildet und auf alle Phenolverbindungen der Chinone und auf die Verbindungen der Chinone mit Aminen angewandt. Als es später gelang, auch Phenoläther- und Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone darzustellen, erhielten auch diese die Bezeichnung Chinhydrone. Schließlich hat man dann die entsprechend konstituierten Additionsprodukte der Carbonylverbindungen



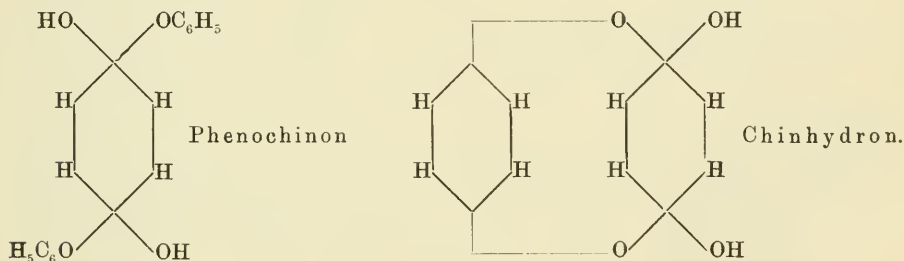
die Teilsysteme der Chinone darstellen, den Chinhydrone als chinhydronartige Verbindungen an die Seite gestellt.

Ob die tieffarbigten Willstätter-Piccard'schen „merichinoiden Salze“, die durch Oxydation von aromatischen p-Diaminen in saurer Lösung entstehen, mit Recht als Molekülverbindungen chinhydronartigen Charakters aufgefaßt werden, ist in letzter Zeit recht zweifelhaft geworden (siehe weiter unten). Das gleiche gilt für die entsprechenden Verbindungen der p, p'-Dipyridylreihe, die vor allem von Emmert und Weitz untersucht worden sind. Hier ist noch alles im Fluß. Auch die interessanten Pyranhydrone von Schneider bedürfen noch der weiteren Untersuchung.

## a) Theorie der eigentlichen Chinhydrone.

Konstitutionsfragen. Die Frage nach der Konstitution der Chinhydrone hat die Chemiker schon seit langer Zeit beschäftigt. Kekulé gab 1866 in seinem Lehrbuch der organischen Chemie<sup>1)</sup> für das 1844 von Wöhler entdeckte grüne, metallisch glänzende Chinhydron, welches sich durch Anlagerung von 1 Mol. Chinon an 1 Mol. Hydrochinon bildet, die Konstitutionsformel  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  an; doch zeigte 1882 Nietzki<sup>2)</sup>, daß diese Formel nicht aufrecht erhalten werden kann, da das von Wichelhaus zuerst beschriebene, von Hesse 1880 in seiner empirischen Zusammensetzung aufgeklärte, dem Chinhydron nahe verwandte Phenochinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  eine entsprechende Formulierung nicht zuläßt. Nietzki äußerte sich dahin, daß eine befriedigende Formel im Sinne der Strukturchemie augenblicklich nicht aufgestellt werden könne.

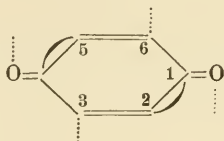
1895 kam die Frage nach der Konstitution des Chinhydrons und seiner Verwandten dadurch in eine neue Phase, daß Jackson und Oenslager<sup>3)</sup> diesen Verbindungen eine hemiazetalartige Konstitution zuschrieben, also annahmen, daß sich die Phenolmoleküle an die Keto- gruppen der chinoiden Komponente unter Aufrichtung der Karbonylsauerstoffatome addieren:



Mit diesen Formeln steht nach Jackson und Oenslager in gutem Einklang, daß die Chinhydrone — nach den damaligen Kenntnissen — auf 1 Mol. Chinon 1 Mol. eines zweiwertigen, bzw. 2 Mol. eines einwertigen Phenols enthalten, daß ferner keine Chinhydrone mit Phenoläthern existieren (solche sind aber später aufgefunden worden). Auch die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone in ihre Komponenten vermochte die Hemiazetaltheorie einigermaßen zu erklären; den schwierigsten Punkt aber bildete für sie, wie Jackson und Oenslager selbst erkannten, die tiefe Farbe der Chinhydrone.

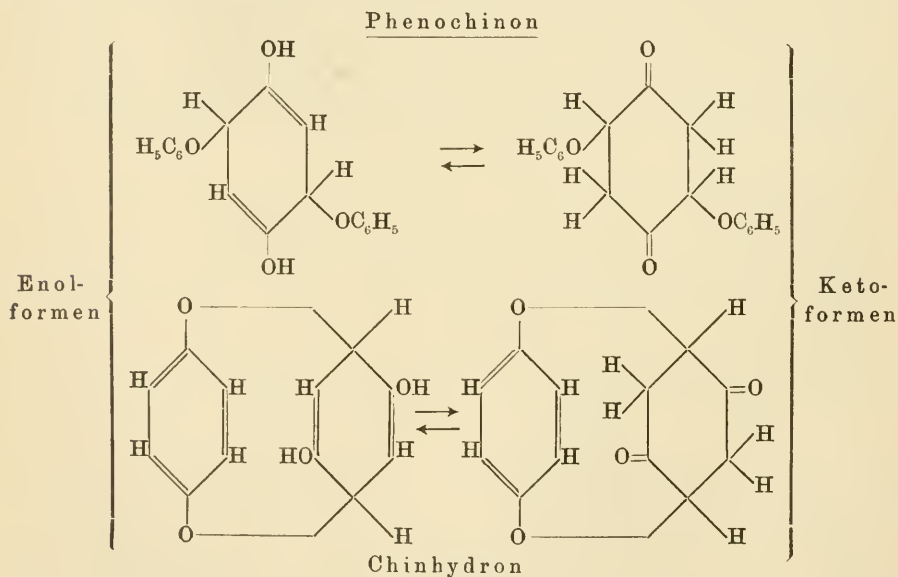
<sup>1)</sup> A. Kekulé, Lehrb. organ. Chemie Bd. III, S. 97. <sup>2)</sup> R. Nietzki, A. 215, 137 [1882]. <sup>3)</sup> Ch. L. Jackson u. G. Oenslager, B. 28, 1614 [1895]; Am. 18, 1 [1896]; C. 1896, I, 476.

Neun Jahre später griff Posner<sup>1)</sup> das Problem der Chinhydronkonstitution von neuem auf. Posner diskutierte die Chinonformel vom Standpunkt der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen aus und kam zu dem Resultat, daß Anlagerungen von Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff an Chinone



so erfolgen, daß die Wasserstoffatome an die Sauerstoffatome, die Reste an die doppelten Bindungen bei 3 und 6 treten.

Es ergaben sich so für Chinhydron und Phenochinon, diese typischen Repräsentanten der Chinhydrone, die folgenden Formeln, die nach Posner alle Anforderungen ebenso gut erfüllen, wie die Jackson-Oenslager-schen, aber den Vorzug haben, daß sie die tiefe Farbe der Chinhydrone angeblich ungezwungener erklären:



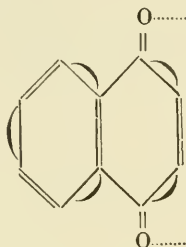
Bei dem heutigen Stand der Chromophorthorie bleibt aber — entgegen der Ansicht Posners — die tiefe Farbe der Chinhydrone bei dieser Formulierung ganz rätselhaft; auch die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone in ihre Komponenten, schon durch sog. indifferente Lösungsmittel, läßt sich schwer mit der Posnerschen Theorie in Einklang bringen.

Erst in neuerer Zeit ist durch Urban<sup>2)</sup>, Willstätter und Pic-

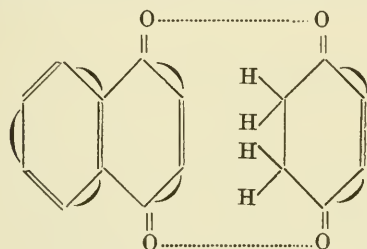
<sup>1)</sup> Th. Posner, A. 336, 85 [1904].    <sup>2)</sup> G. Urban, M. 28, 299 [1907].

card<sup>1)</sup>, Kurt H. Meyer<sup>2)</sup>, Schlenk<sup>3)</sup>, Haakh<sup>4)</sup> und Pfeiffer<sup>5)</sup> mehr Licht in die strittige Frage nach der Konstitution der Chinhydrone bekommen<sup>6)</sup>. Diese Forscher sind sämtlich der Ansicht, daß die Chinhydrone nicht zu den reinen Valenzverbindungen gehören, daß wir es hier vielmehr mit charakteristischen Molekülverbindungen zu tun haben.

Den Ausgangspunkt der Urbanschen Betrachtungen (1907) bilden die Chinhydrone des Naphtochinons. Da nach der Formel:

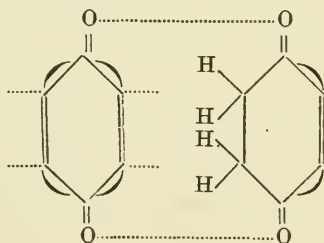


die Partialvalenzen dieses Chinons nur von den Sauerstoffatomen und nicht auch von den Kohlenstoffatomen des chinoiden Rings ausgehen, so kann nach ihm für die Chinhydrone des Naphtochinons eine normale Valenzformel nicht in Betracht kommen; sie müssen Partialvalenzverbindungen etwa der Formel:



Chinhydrone aus  
Naphtochinon und Hydrochinon

sein; damit ist aber für das gewöhnliche Chinhydrone ohne weiteres die entsprechende Formel:

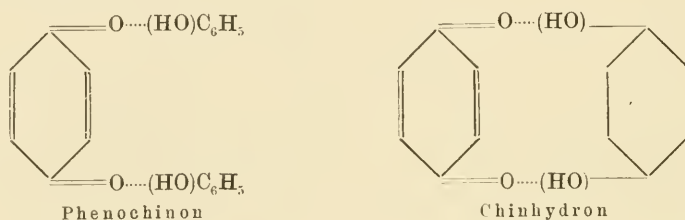


gewöhnl. Chinhydrone

<sup>1)</sup> R. Willstätter u. J. Piccard, B. 41, 1458 [1908]. <sup>2)</sup> K. H. Meyer, B. 42, 1149 [1909]; 43, 157 [1910]; siehe auch B. 41, 2568 [1908]. <sup>3)</sup> W. Schlenk, A. 363, 313 [1908]; 368, 271, 277, 295 [1909]. <sup>4)</sup> H. Haakh, B. 42, 4594 [1909]; J. pr. [2] 82, 546 [1910]. <sup>5)</sup> P. Pfeiffer, A. 404, 1 [1914]; 412, 253 [1917]; P. Pfeiffer u. Th. Böttler, B. 51, 1819 [1918]; P. Pfeiffer, F. Goebel u. O. Angern, A. 440, 241 [1925]. <sup>6)</sup> Siehe hierzu auch J. Lifschitz, B. 49, 2050 [1916]; R. Krennmann u. Mitarbeiter, M. 43, 269 [1922] und St. Goldschmidt u. Fr. Christmann, B. 57, 711 [1924].

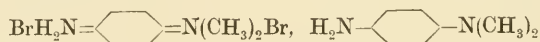
gegeben. Urban hat so zum ersten Male für die Chinhydrone Formulierungen aufgestellt, deren Grundlage nicht mehr die reine Valenzlehre bildet.

Willstätter und Piccard (1908) wurden durch die Untersuchung des Wursterschen Rots veranlaßt, sich mit dem Problem der Konstitution der Chinhydrone zu befassen. Auch für sie besteht kein Zweifel, daß bei den Chinhydrone die Komponenten durch Restaffinitäten (Nebenvalenzkräfte) aneinander gebunden sind. Von der Ansicht ausgehend, daß die Chinone Restaffinität an den Ketosauerstoffatomen, die Phenole solche an den Hydroxylgruppen besitzen, stellen sie für Phenochinon und Chinhydron die Formeln:



auf.

Das Wurstersche Rot:



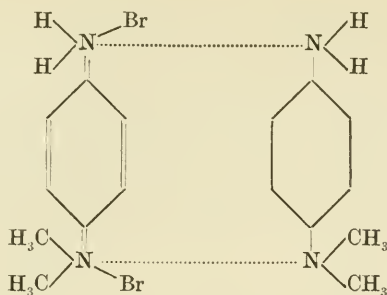
ist nach Willstätter und Piccard<sup>1)</sup> der Repräsentant einer ganzen Klasse von Verbindungen, die als merichinoide Substanzen bezeichnet werden. Diese Vereinigungen von Chinonimoniumsalzen mit aromatischen Aminen seien den Chinhydrone wohl in ihrer Zusammensetzung, jedoch nicht konstitutionell streng analog. Ein experimenteller Unterschied bestehe darin, daß sich die Wursterschen Salze in Wasser ohne merkliche Dissoziation in ihre Komponenten lösen, während die Chinhydrone durch Lösungsmittel sehr leicht zerlegt werden. Willstätter und Piccard nehmen nun an, daß die Beständigkeit der merichinoiden Salze darauf zurückzuführen ist, daß ihre Komponenten zu einem Gebilde von eigentümlich ausgeglichenem Zustand miteinander verbunden sind, den sie mit dem Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen. Im Gegensatz dazu soll bei den Chinhydrone dieser ausgeglichene Zustand nicht vorhanden sein.

Das Wurstersche Rot wird von ihnen folgendermaßen formuliert<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch F. Kehrman, B. 38, 3777 [1905].

<sup>2)</sup> Die Auffassung des Wursterschen Rots als Molekülverbindung ist durch eine Arbeit von E. Weitz u. K. Fischer, B. 59, 432 [1926] zweifelhaft geworden; wahrscheinlich ist die Molekulargröße nur halb so groß, wie es nach der Willstätter-Piccard'schen Formel der Fall sein sollte.





Die Willstätter-Piccardschen Formeln wurden von Schlenk 1909 einer Kritik unterzogen. Auch Schlenk ist der Ansicht, daß die Chinhydrone typische Molekülverbindungen sind, aber er hält die in diesen Körpern wirksamen Kräfte für Funktionen des Gesamtmoleküls. Er erblickt in den Kohlenwasserstoffpikraten vollständige Analoga der Chinhydrone. Entgegen der Auffassung von Willstätter und Piccard, daß die Chinhydrone und die merichinoiden Imoniums Salze konstitutionell verschieden seien, zeigt Schlenk<sup>1)</sup>, daß der einzige wesentliche Unterschied zwischen beiden Verbindungsreihen, nämlich die verschiedene leichte Spaltbarkeit, kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller ist. Schlenk hat die Klasse der Chinhydrone um mehrere Verbindungsreihen bereichert, er hat vor allem die tieffarbigen Anlagerungsprodukte von Aminen an Chinone und von Aminen an Chinonimine aufgefunden.

Die Versuche Schlenks, chinhydronartige Substanzen aus Chinonen und Phenoläthern darzustellen, ergaben insoweit ein Resultat, als aus den Komponenten farbige Lösungen bzw. Schmelzen erhalten wurden, aus denen sich aber keine kristallisierten Verbindungen isolieren ließen.

Fast gleichzeitig (1909) bemühte sich Haakh, Chinone mit Kohlenwasserstoffen zu Chinhydronen zu vereinigen, um so die Frage nach der Konstitution der letzteren definitiv zu entscheiden. Er fand, daß beim Zusammenschmelzen von Chloranil mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Stilben, Naphtalin, Azenaphten und Azenaphtylen tieffarbige Schmelzen entstehen, deren Farbe jedoch beim Erstarren meist wieder verschwindet; eine einheitliche feste Verbindung wurde auch dann nicht erhalten, wenn die Farbe bei gewöhnlicher Temperatur bestehen blieb. Haakh nimmt in einer späteren Arbeit (1911) eine benzoide und eine chinoide Form der Chinone an und leitet die tieffarbigen Additionsprodukte von der chinoiden Form ab.

Kurt H. Meyer (1909 und 1910) verdanken wir den Nachweis, daß die Chinhydrone und die farbigen Additionsprodukte der Ketone und

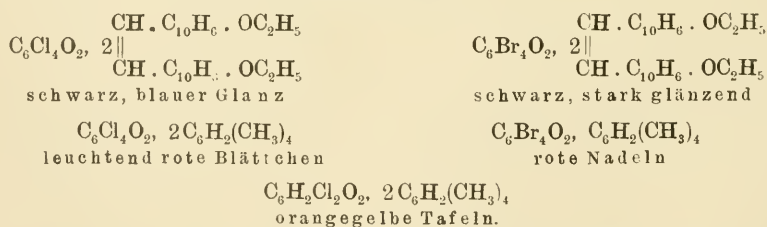
<sup>1)</sup> Natürlich unter der Voraussetzung, daß die merichinoiden Salze überhaupt Molekülverbindungen sind.

Chinone mit Säuren und Metallsalzen wesensverwandt und Glieder einer Gruppe von Molekülverbindungen sind. Er stützt sich bei seinen Ueberlegungen auf die von ihm nachgewiesene Existenz zahlreicher Metallsalzverbindungen der Chinone und einiger farbiger Phenolverbindungen aromatischer Ketone. Auch Kurt H. Meyer hält, wie Schlenk, die Additionstendenz der Chinone für eine Funktion des Gesamtmoleküls, doch glaubt er den Ort der Absättigung am Karbonylsauerstoff suchen zu müssen.

Die Arbeiten von M. M. Richter<sup>1)</sup> über Chinhydrone haben zwar neues experimentelles Material beigebracht, aber die Theorie der Verbindungen — sie werden wieder rein valenzmäßig aufgefaßt — nicht wesentlich gefördert.

Die Pfeifferschen Untersuchungen, von 1914 ab, erbringen einerseits den definitiven Beweis dafür, daß die Chinhydrone wirklich echte Molekülverbindungen sind, andererseits versuchen sie ein anschauliches Bild von der Art und Weise der gegenseitigen Verknüpfung der Komponenten zu geben.

Der Charakter der Chinhydrone als Molekülverbindungen würde dann erwiesen sein, wenn es gelänge, Phenoläther und vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe an Chinone zu typischen Chinhydrone anzulagern. Vorversuche in dieser Richtung waren schon, wie oben erwähnt wurde, von Schlenk und Haakh angestellt worden, die aus Chinonen und Phenoläthern bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen farbige Schmelzen erhielten, in denen sicherlich die gewünschten Additionsprodukte enthalten waren. Isoliert wurden diese aber erst von P. Pfeiffer; sie erwiesen sich durch ihre tiefe Farbe und ihre leichte Spaltbarkeit in die Komponenten als echte Chinhydrone. Es seien hier angeführt:



Diese Verbindungen enthalten als chinoide Komponente halogenisierte Chinone, als benzoide Komponente Diäthoxydinaphtostilben bzw. den Kohlenwasserstoff Durol.

Durch die Entdeckung der neuen Chinhydrone ist aber nicht nur die Natur der Chinhydrone als Molekülverbindungen endgültig festgelegt,

<sup>1)</sup> M. M. Richter, B. 43, 3603 [1910]; 46, 3434 [1913]; siehe hierzu auch Angelo Knorr, B. 44, 1503 [1911].

sondern darüber hinaus gezeigt, daß die Willstätter-Piccardschen Formeln abgeändert werden müssen, da ja die Kohlenwasserstoff-Chinhydrone in der benzoiden Komponente keine Hydroxylgruppe enthalten, welche die Bindung der Moleküle übernehmen könnte<sup>1)</sup>.

Da nun aromatisch gebundener Wasserstoff für die Verknüpfung der Komponenten ebenfalls nicht in Betracht kommen kann, wie die schön kristallisierten tieffarbigten Hexamethylbenzolverbindungen:

$C_6Cl_4O_2$ ,  $C_6(CH_3)_6$   
violettbraune Nadeln

$C_6H_2Cl_2O_2$ ,  $C_6(CH_3)_6$   
hellrote Kristalle

$C_6Br_4O_2$ ,  $C_6(CH_3)_6$   
violettbraune Nadeln

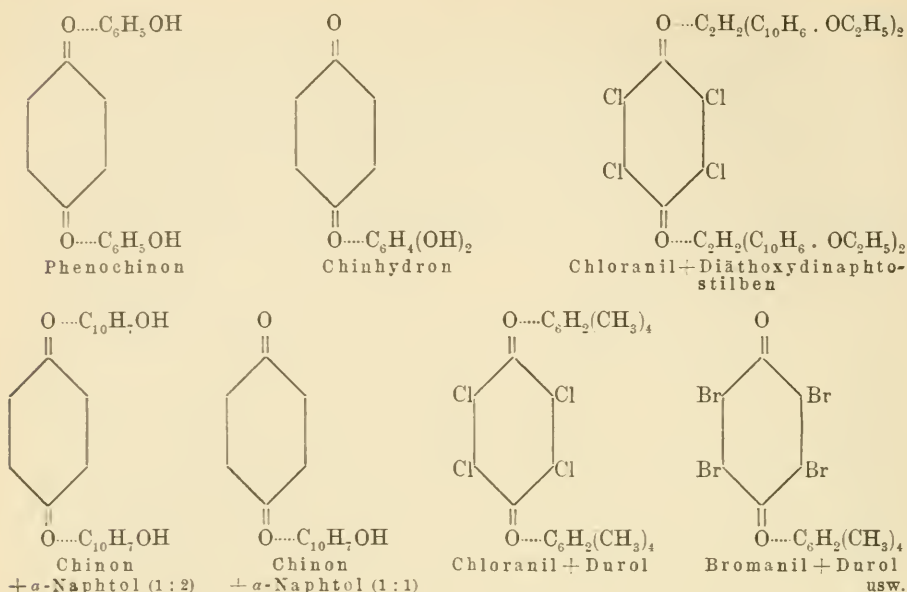
$C_6H_3ClO_2$ ,  $C_6(CH_3)_6$   
orange-farbene Nadeln

zeigen, die in Farbe und Eigenschaften ganz den obigen Durolverbindungen entsprechen, so bleibt nach Pfeiffer keine andere Wahl als anzunehmen, daß sich die benzoiden Moleküle vermittle ihrer ungesättigten Kohlenstoffatome an die chinoiden Komponente binden. Mit dieser Auffassung stimmt sehr gut überein, daß Hexahydrodurol, im Gegensatz zum Durol, keine Farbenreaktionen mit Chinonen gibt. So löst sich Chloranil in Durol blutrot, in Hexahydrodurol aber nur grünlich gelb. Bromanil in Durol undurchsichtig blutrot, in Hexahydrodurol aber nur gelb.

Als Bindestellen der chinoiden Komponente der Chinhydrone werden wir, in Uebereinstimmung mit der Willstätter-Piccardschen Annahme, die Karbonylsauerstoffatome ansprechen, zumal wir ja von den halochromen Verbindungen her wissen, daß die Sauerstoffatome der Ketone einen ausgesprochen ungesättigten Charakter haben.

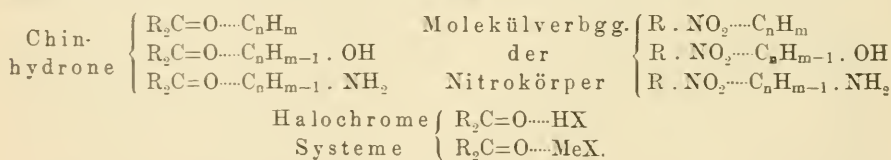
Wir kommen so zu dem Resultat, daß in den Chinhydrone die Karbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Berücksichtigt man nun, daß bei den Chinhydrone, einschließlich der Phenoläther- und Kohlenwasserstoffverbindungen, im allgemeinen auf 1 Mol. Chinon 1 oder 2 Mol. des Benzolderivats kommen, so wird man zu der weiteren Annahme geführt, daß die Karbonylsauerstoffatome, entsprechend nachstehenden Formeln, je ein benzoides Molekül an sich ketten:

<sup>1)</sup> Demgegenüber glauben St. Goldschmidt (l. c.) und R. Kremann (l. c.) für die Chinhydrone mit phenolischer Komponente auch weiterhin die Willstätter-Piccardsche Auffassung annehmen zu müssen, Kremann wegen einer gewissen Abhängigkeit der Zusammensetzung der Chinhydrone von der Zahl der Hydroxylgruppen in der phenolischen Komponente, Goldschmidt wegen der Existenz und der Eigenschaften der Metallsalze der Chinhydrone. Wir müssen also nach Kremann und Goldschmidt die Chinhydrone in mehrere konstitutionell verschiedenartige Gruppen aufteilen, wozu aber, bisher wenigstens, kein zwingender Grund vorliegt (siehe die Angaben weiter unten bei der speziellen Besprechung der einzelnen Chinhydrone).



Diese gegenseitige Bindung von Carbonylsauerstoff und benzoidem Molekül erfolgt wohl so, daß die Nebenvalenzaffinität des Sauerstoffatoms durch ein Affinitätsfeld abgesättigt wird, welches von der Gesamtzahl oder jedenfalls der Mehrzahl der ungesättigten Kohlenstoffatome des Benzolderivats ausgeht.

Es darf als ein wesentlicher Vorzug der Pfeifferschen Chinhydrontheorie angesehen werden, daß sie uns erlaubt, die nahen Beziehungen der Chinhydronne sowohl zu den farbigen Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone<sup>1)</sup> wie zu den farbigen Molekülverbindungen der Nitrokörper<sup>2)</sup> auch in den Formeln klar zum Ausdruck zu bringen:



Gewissermaßen im Mittelpunkt des ganzen Systems stehen die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone (einer speziellen Klasse der Ketone). Ersetzen wir in ihnen die Kohlenwasserstoffkomponente durch Metallsalz- bzw. Säuremoleküle, so kommen wir zu den halochromen Verbindungen, führen wir andererseits an Stelle der chinoiden Komponente Nitrokörper ein, so erhalten wir die Verbindungen der letzteren mit Kohlenwasserstoffen. Wir haben so drei große Klassen zusammengehöriger Chromogene,

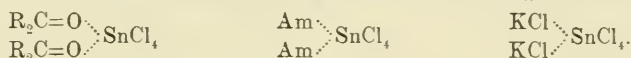
<sup>1)</sup> Die Konstitution dieser Verbindungen ist auf S. 27, 58 ff. erörtert worden.

<sup>2)</sup> Ueber die Konstitution dieser Verbindungen siehe weiter unten.



von denen sich durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch auxochrome Hydroxyle und Aminogruppen zahllose weitere Verbindungen ableiten, mit denen ihrerseits eine Reihe von Farbstoffen und Farbblacken als innerkomplexe Verbindungen in nahem Zusammenhang stehen.

Den Anschluß all dieser organischen Molekülverbindungen an die entsprechenden anorganischen Körperklassen vermitteln die Metallsalzverbindungen der Ketone, mit welchen, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, zwei der bekanntesten Gruppen anorganischer Verbindungen, die Metalllake und die Doppelsalze, in engster Beziehung stehen <sup>1)</sup>):

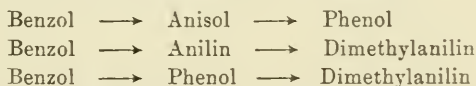


Farbenerscheinungen. Zur Orientierung über die Farbenerscheinungen der Chinhydrone sei zunächst eine Tabelle über die Lösungsfarben <sup>2)</sup> einer Anzahl verschiedenartiger Chinone in Benzol, Phenol, Anisol, Anilin und Dimethylanilin mitgeteilt:

0,01 g Substanz in 1 ccm Lösungsmittel.

	Chinon	2,5-Dichlorchinon	Chloranil	$\alpha$ -Naphthochinon	Anthrachinon
Benzol	grünstichig gelb	hellgelb	grünstichig gelb	grünstichig gelb	fast farblos
Phenol	gelbstichig orange	orangerot	blutrot	goldgelb	grüngelb
Anisol	goldgelb	gelborange	orangerot	grünstichig gelb	schwach grünstichig gelb
Anilin	tief orangerot	violett	violett	orangerot	orangegelb
Dimethyl-anilin	undurchsichtig rotviolett	undurchsichtig blau	tiefblau	rubinrot	rotorange.

Wir entnehmen ihr, daß sich die benzoiden Komponenten nach zunehmender Farbtiefe der Lösungen in die Reihen:



einordnen, indem die Hydroxylgruppe und die Aminogruppe farbvertiefend wirken, die Methylierung der Hydroxylgruppe die Farbe wieder erhöht, die Methylierung der Aminogruppe die Farbe aber weiter vertieft.

Diese Gesetzmäßigkeiten, die mit den Farbgeregeln übereinstimmen, die uns von hydroxyl- und aminhaltigen Farbstoffen her geläufig sind,

<sup>1)</sup> Am = Amin.

<sup>2)</sup> Diese beruhen ja auf dem Vorhandensein gelöster Chinhydrone.



stehen in bester Harmonie mit der Pfeifferschen Theorie der Chinhydrone, nach der die Kohlenwasserstoff-Chinhydrone die Grundsysteme sind, von denen sich die übrigen Chinhydrone durch Einführung von Substituenten ableiten; sie würden aber unverständlich bleiben, wenn diese Substituenten die Bindung der Komponenten übernehmen.

Daß auch die Methylgruppen in der benzoiden Komponente eine farbvertiefende Wirkung ausüben, erkennt man deutlich an den Farbunterschieden zwischen den Durol- bzw. Xylolverbindungen einerseits und den Hexamethylbenzolverbindungen andererseits:

$p\text{-C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ , $2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ,	leuchtend rot	$p\text{-C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ , $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ,	violettbraun
$p\text{-C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ,	rot	$p\text{-C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$ , $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ,	dunkelviolettbraun
$p\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ,	orangerot	$p\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ , $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ,	hellrot
$o\text{-C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ,	rot	$o\text{-C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ , $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ,	grünsschwarz.

Die Lösungsfarben der Chinone in aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen diese Gesetzmäßigkeit ebenfalls erkennen. p-Chinon löst sich in Benzol und in p-Xylol mit grünstichig gelber, in geschmolzenem Durol mit rein gelber, in geschmolzenem Hexamethylbenzol aber mit orangegelber Farbe. Beim Chloranil treten die Farbunterschiede noch schärfer hervor. Die Lösung von Chloranil in Benzol ist grünstichig gelb, in Xylol orangestichig gelb, in Durol blutrot und in Hexamethylbenzol sogar violettrot gefärbt.

Gerade umgekehrt wie die bisher betrachteten Radikale wirken die Halogenatome auf die Farberscheinungen ein. Sie erzeugen in der benzoiden Komponente einen deutlich hypsochromen Effekt:

0,01 g chinoide Substanz auf etwa 0,5 ccm Anisol, Trichloranisol usw.

	Anisol	Trichloranisol	Tribromanisol
Chinon	gelb	grünstichig gelb	gelb
Monochlorchinon	orangestichig gelb	grünstichig gelb	orangestichig gelb
Dichlorchinon	orange	grünstichig gelb	gelb
Tetrachlorchinon	orangerot	gelb	gelb.

Während so die Gruppen  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  im benzoiden Molekül farbvertiefend, die Halogenatome aber im gleichen Molekül farberhöhend wirken, zeigt sich, daß diese Gruppen (soweit sie bisher untersucht wurden) im chinoiden Kern einen entgegengesetzten Effekt ausüben.

Die farberhöhende Wirkung der im chinoiden Molekül befindlichen Methylgruppen zeigt uns ein Vergleich der Lösungsfarben von p-Chinon und Durochinon. Die Lösungsfarben der beiden Chinone in Benzol, p-Xylol

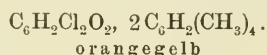
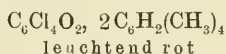
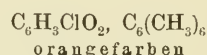
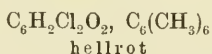
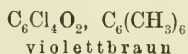
und Durool sind zwar noch identisch, doch treten mit Hexamethylbenzol, Phenol, Anilin und Dimethylanilin Unterschiede in dem Sinne auf, daß die Durochinonlösungen weniger tieffarbig sind als die Chinonlösungen:

0,05 g Chinon bzw. Durochinon in  $\frac{1}{2}$  ccm Lösungsmittel.

	Chinon	Durochinon
Hexamethylbenzol	orangestichig gelb	rein gelb
Phenol	orange	dunkelgelb
Anilin	blutrot	hellorange
Dimethylanilin	violettrot	orangerot.

Daß auch die Hydroxyl- und die Methoxylgruppe im chinoiden Kern farberhöhend wirken — im allgemeinen ist der Effekt nur gering — zeigt die Tatsache, daß sich Chinon in Dimethylanilin mit tiefrotvioletter Farbe löst, während Methoxy- und Oxychinon mit diesem Reagens, bei gleicher Konzentration, nur tiefbraunorange Lösungen geben.

Die Halogenatome, die, wie wir sahen, im benzoiden Molekül farberhöhend wirken, wirken stark farbvertiefend, wenn wir sie in das chinoiden Molekül einführen. Das läßt sich sehr schön der folgenden Zusammenstellung kristallisierter Chinhydrone entnehmen:



Auch aus einer Gegenüberstellung der Lösungsfarben des Chinons und seiner Halogenderivate ergibt sich die gleiche Gesetzmäßigkeit:

0.01 g chinoide Substanz auf etwa  $\frac{1}{4}$  ccm Lösungsmittel.

	Hexamethylbenzol	Stilben	p-p'-Dimethoxystilben	Anisol
Chinon	rein gelb	orangegelb	gelbrot	grünstichig gelb
Monochlorchinon	orangestichig gelb	orangerot	undurchsichtig violett	rein gelb
Dichlorchinon	orange	undurchsichtig blutrot	rein violett	orangegelb
Tetrachlorchinon	blutrot	violettrot	blau	orangerot.

Besonders stark sind die Farbunterschiede der Lösungen der einzelnen Chinone in geschmolzenem Dimethoxystilben.

Zusammenfassend haben wir folgendes Bild:

	Substituenten im benzoiden Molekül	Substituenten im chinoiden Molekül
Farbvertiefung	CH <sub>3</sub> , OH, OCH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl
Farberhöhung	Cl, Br	CH <sub>3</sub> , OH, OCH <sub>3</sub> .

Besonders bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die Chinhydronfarben und die Halochromieerscheinungen der Chinone nicht einander parallel gehen; das zeigt recht deutlich die nachstehende Tabelle:

0,01 g Substanz in 1 ccm Lösungsmittel.

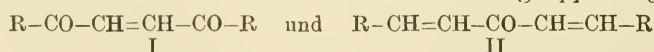
	Chinon	Dichlorchinon	Durochinon	$\alpha$ -Naphtochinon	Anthrachinon
Phenol	gelbstichig orange	orangerot	gelb	goldgelb	grüngelb
Dimethyl- anilin	undurchsichtig rotviolett	undurchsichtig blau	orangerot	rubinrot	rotorange
Anilin	tief orangerot	violett	gelbstichig orange	orangerot	orange gelb
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	blaßgelb	grünlichgelb	orangerot	gelborange	orangestichig gelb.

Wir sehen, daß Chinon und Dichlorchinon, die mit Phenol eine orange bzw. orangefarbene Farbe geben, sich ohne merkliche Farbvertiefung in konzentrierter Schwefelsäure lösen, während Tetramethylchinon, dessen Lösungsfarbe in Phenol nur gelb ist, sich orangefarben in konzentrierter Schwefelsäure löst. Ferner sehen wir, daß zwischen Chinon einerseits und  $\alpha$ -Naphtochinon und Anthrachinon andererseits ein ganz ähnlicher Gegensatz besteht; Chinon gibt eine relativ tiefe Farbe mit Phenol, Naphtochinon (und Anthrachinon) eine solche mit Schwefelsäure.

Es gibt also Chinone, die eine ausgesprochene Affinität zu ungesättigten Ringkohlenstoffatomen haben, andererseits solche mit besonders ausgeprägter Affinität zum sauren Wasserstoffatom. Erstere könnten wir als karbophile, letztere als hydrophile Chinone bezeichnen. An der Spitze der karbophilen Chinone würden die chlorierten Chinone, an der Spitze der hydrophilen Chinone die methylierten Chinone stehen.

#### b) Theorie der Chinhydrone chinonähnlicher Oxoverbindungen.

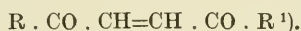
Im Molekül des Chinons sind die beiden Atomgruppierungen:



enthalten. Falls nun der Sechsering des Chinons ohne maßgebenden Einfluß auf den chemischen Charakter dieser Verbindung ist, so müssen auch

die beiden Systeme I und II nebst ihren Derivaten die Fähigkeit haben, sich mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen zu chinhydronartigen Verbindungen zu vereinigen. Das trifft in der Tat in weitgehendem Maße zu, so daß sich unsere Voraussetzung als richtig erweist und gleichzeitig neue Klassen chinhydronartiger Verbindungen erschlossen sind.

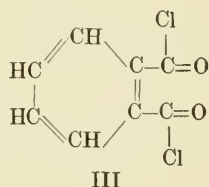
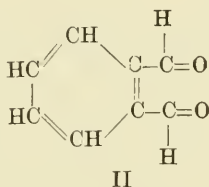
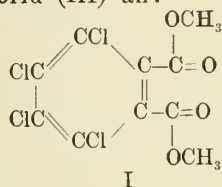
Additionsreaktionen der Verbindungen des Typus:



Schon die einfachsten Verbindungen dieser Art, wie das Dibenzoyläthylen  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH=CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  und der Fumarsäuredimethylester  $CH_3O \cdot CO \cdot CH=CH \cdot CO \cdot OCH_3$  geben chinhydronartige Verbindungen, die aber nur in Lösung nachweisbar sind.

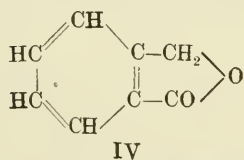
So löst sich Dibenzoyläthylen in Dimethylanilin mit orangegelber, Fumarsäuredimethylester im gleichen Medium mit grünstichig gelber Farbe.

Diesen beiden Verbindungen schließen sich weitgehend Tetrachlorphthal säuremethylester (I), Phtalaldehyd (II) und symmetrisches Phtalylchlorid (III) an:

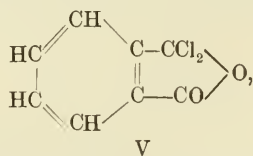


Verbindung I gibt mit Dimethylanilin eine grünstichig gelbe, Verbindung II mit dem gleichen Reagens eine orangegelbe Lösung; Verbindung III löst sich in Guajakol (Brenzkatechinmonomethyläther) und in geschmolzenem Azenaphten<sup>2)</sup> mit grünstichig gelber Farbe.

Die mit Phtalaldehyd und symmetrischem Phtalylchlorid isomeren, nahverwandten Substanzen: Phtalid (IV), und unsymmetrisches Phtalylchlorid (V)



und

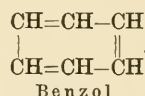
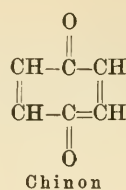
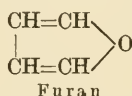
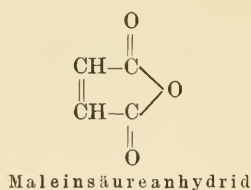


denen jede chinoide Gruppierung fehlt, geben, ganz in Uebereinstimmung mit der Theorie, unter den gleichen Bedingungen, farblose Lösungen.

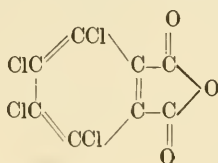
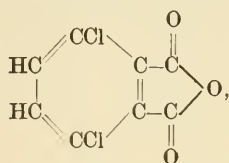
Kristallisierte chinhydronartige Additionsprodukte sind in diesem Gebiete bisher nur bei Verbindungen der Maleinsäureanhydridreihe, d. h. bei Verbindungen, die als Chinone der Furanreihe aufgefaßt werden können, erhalten worden:

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, B. 55, 413 [1922].

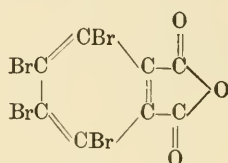
<sup>2)</sup> Zusatz von etwas Xylol zum Herabsetzen des Schmelzpunkts.



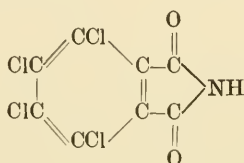
Zwar geben Maleinsäureanhydrid selbst, wie auch Zitrakonsäureanhydrid, Brommaleinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid (Benzomaleinsäureanhydrid)<sup>1)</sup> mit den typischen Chinhydrone reagenzien nur farbige Lösungen; ersetzt man aber im Phtalsäureanhydrid Wasserstoffatome durch Halogenatome, geht also zu den Verbindungen:



und

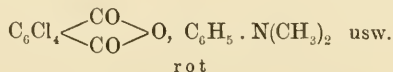
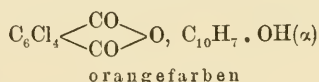
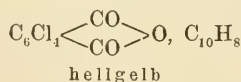


über, denen sich noch das Imid:



anschließt, dann kommen wir zu Verbindungen, die in ihrer Fähigkeit, kristallisierte, farbige Additionsprodukte mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen zu geben, die eigentlichen Chinone fast noch übertreffen.

Als charakteristische Beispiele seien hier die folgenden herausgegriffen:



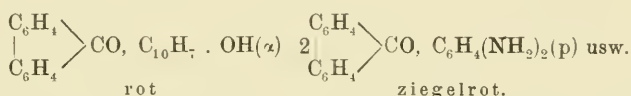
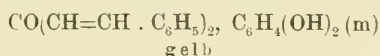
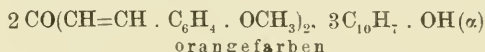
Da sowohl die farbigen Lösungen der Verbindungen des Typus  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , wie auch die isolierten Molekülverbindungen der Reihe den Farbgsetzen der echten Chinhydrone folgen, so ist an der gemeinsamen konstitutionellen Grundlage all dieser Verbindungen nicht zu zweifeln.

<sup>1)</sup> Über kristallisierte farbige Molekülverbindungen des Pyromellitsäureanhydrids siehe: R. Seka u. H. Sedlatschek, M. 47, 485 [1926].



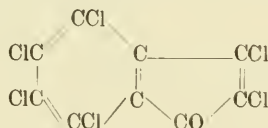
Additionsreaktionen der Ketone des Typus<sup>1)</sup>

Daß diese Ketone farbige Molekülverbindungen mit Phenolen und Aminen geben, zeigen die von Kurt H. Meyer<sup>2)</sup> isolierten  $\alpha$ -Naphтолverbindungen des Dianisalazetons und des Fluorenon, und die von Schlenk und Knorr<sup>3)</sup> dargestellten Aminverbindungen des letzteren. Ihnen schließen sich nach P. Pfeiffer<sup>4)</sup> Verbindungen des Dibenzalazetons mit Resorzin und  $\alpha$ -Naphтол und des Dianisalazetons mit Rezorzin und  $\beta$ -Naphтол an:



Verbindungen dieser Ketone mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, die den Kohlenwasserstoff-Chinhydronen an die Seite zu stellen wären, haben sich bisher noch nicht darstellen lassen<sup>5)</sup>.

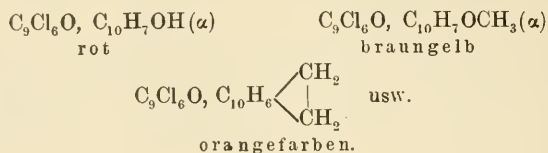
Von dem Gedanken ausgehend, daß in der Chinonreihe die Halogenisierung der chinoiden Komponente, also der Uebergang zum Tetrachlorchinon, und beim Phtalsäureanhydrid der entsprechende Uebergang zum Tetrachlorphtalsäureanhydrid besonders günstige Bedingungen für die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen schaffen, wurde von P. Pfeiffer<sup>4)</sup> die Anlagerungsfähigkeit des dem Chloranil und dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid konstitutionell nah verwandten Zinckeschen Perchlorindons:



untersucht und zwar mit positivem Erfolg. Dieses Keton addiert außer Phenolen und Aminen mit großer Leichtigkeit Kohlenwasserstoffe und Phenoläther, womit die volle Analogie zwischen den Molekülverbindungen der Chinone und denen der Ketone des Typus  $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHR}$  hergestellt ist, zumal auch die Lösungsfarben dieser Ketone den für die Chinhydronen charakteristischen Farbgsetzen folgen.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu P. Pfeiffer, A. 440, 241 [1925]. <sup>2)</sup> Kurt H. Meyer, B. 43, 163 [1910]. <sup>3)</sup> W. Schlenk u. A. Knorr, A. 368, 286 [1909]. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer, A. 440, 241 [1925]. <sup>5)</sup> Wahrscheinlich wird man sie bei den Ketonen  $\text{RCCl}=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CClR}$  erhalten.

Von den „Chinhydrone“ des Perchlorindons seien hier die folgenden angeführt:

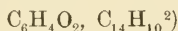


### c) Uebersicht über die wichtigsten Chinhydrone.

Die Darstellung der Chinhydrone erfolgt meist direkt aus den Komponenten mit oder ohne Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels (Benzol, Eisessig usw.); zum Teil lassen sie sich auch durch partielle Oxydation von Hydrochinonen und Diaminen oder durch partielle Reduktion von Chinonen erhalten.

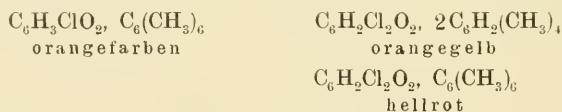
#### 1. Verbindungen der Chinone mit Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern<sup>1)</sup>.

Die bisher in kristallisierter Form erhaltenen Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-Chinhydrone besitzen als chinoide Komponente fast ausnahmslos ein halogenisiertes Chinon. Vom Chinon selbst leitet sich nur die Anthrazenverbindung

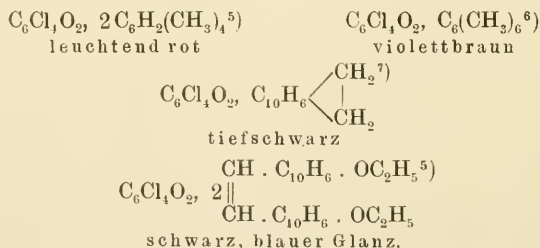


ab<sup>3)</sup>. In geschmolzenem Zustand und in Lösung sind all diese Verbindungen partiell in ihre Komponenten gespalten. Die folgenden sind bisher bekannt geworden:

Verbindungen des Monochlor- und 2,5-Dichlor-p-chinons<sup>4)</sup>:



Verbindungen des Tetrachlor-p-chinons.

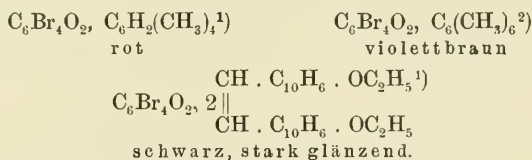


<sup>1)</sup> Erwähnt ist auch eine Verbindung des Tetrabrom-o-chinons mit Azetophenon.

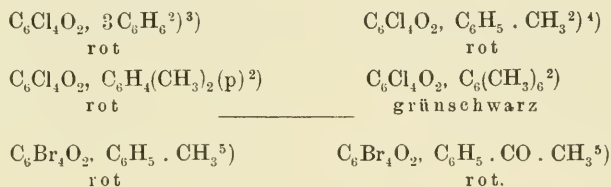
<sup>2)</sup> R. Kremann, M. **43**, 269 [1922]. <sup>3)</sup> Siehe auch die Verbindung des Phenanthrenchinons mit Hexamethylbenzol, die aber kaum tieferfarbig als Phenanthrenchinon selbst ist; P. Pfeiffer, A. **412**, 296 [1916]. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 291 [1916]. <sup>5)</sup> P. Pfeiffer, A. **404**, 17 [1914]. <sup>6)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 293 [1916].

<sup>7)</sup> P. Pfeiffer, B. **55**, 427 [1922].

Verbindungen des Tetrabrom-p-chinons:

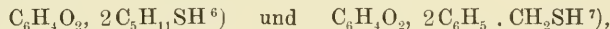


Verbindungen der o-Chinonreihe:



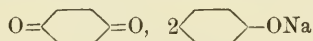
2. Verbindungen der Chinone mit Phenolen.

Zu dieser Gruppe gehört die Mehrzahl der bisher bekannten Chinhydrone; sie leiten sich sowohl vom Chinon selbst wie auch von seinen Alkyl-, Halogen- und Nitroderivaten ab. Ihnen schließen sich noch einige Thiophenolverbindungen an, die sich, ebenso wie die Phenolverbindungen, durch eine tiefe Farbe auszeichnen. Ob die beiden einzigen bisher mit Sicherheit bekannten Merkapthanverbindungen:



die dunkle Nadeln bilden, ebenfalls zu den Chinhydrone zu rechnen sind, bedarf noch der weiteren Untersuchung.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß die Phenol-chinhydrone die Fähigkeit haben, unter starker Farbvertiefung Metallsalze zu bilden, von denen allerdings erst recht wenige untersucht sind. Das erste Salz dieser Reihe, das Natriumsalz des „Phenochinons“:

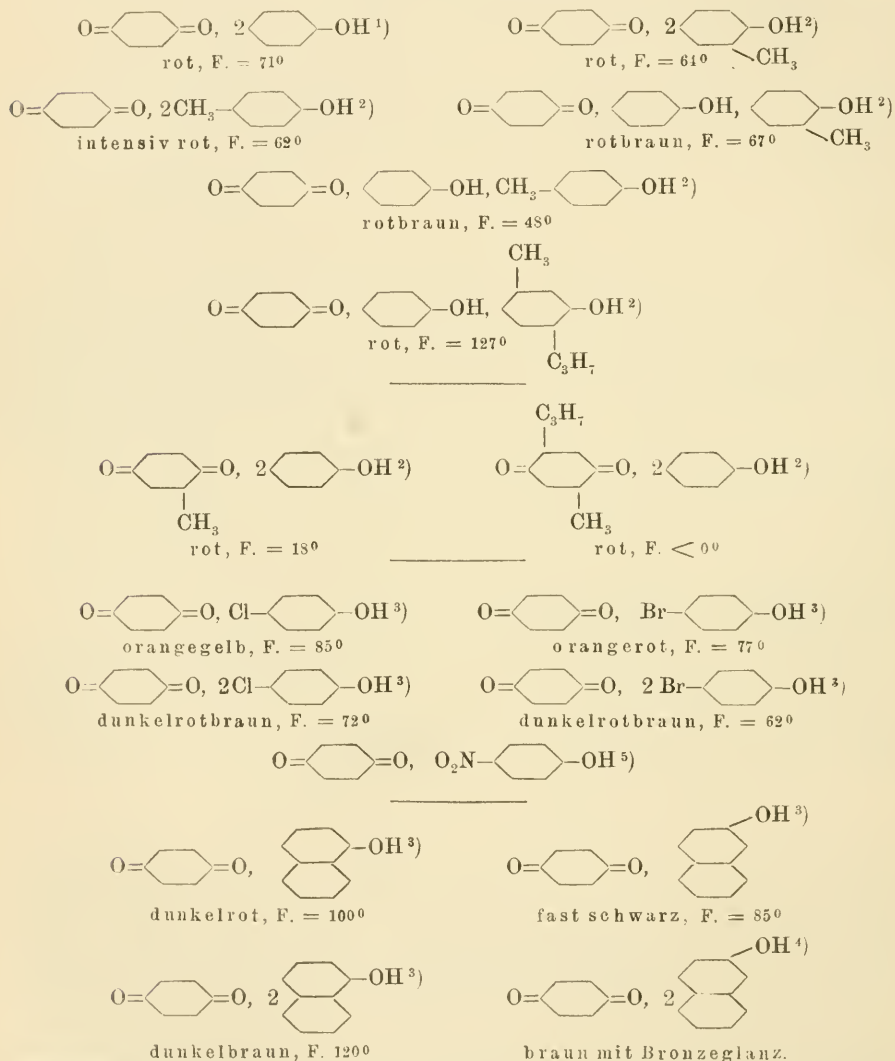


ist von Jackson und Oenslager<sup>8)</sup> beschrieben worden. Goldschmidt und Christmann<sup>9)</sup> haben in jüngster Zeit mit dem näheren Studium dieser interessanten Körperklasse begonnen; sie sind der Ansicht, daß in diesen Salzen die Metallatome die Bindung der Komponenten übernehmen; doch steht ihre außerordentlich tiefe Farbe auch in guter Uebereinstim-

<sup>1) 2)</sup> siehe Fußnote <sup>5) 6)</sup> auf vorhergehender Seite. <sup>3)</sup> H. Cousin, C. r. **129**, 967 [1899]. <sup>4)</sup> Ch. L. Jackson u. R. D. Mc Laurin, Am. **38**, 138, 168 [1907]. <sup>5)</sup> Ch. L. Jackson u. H. C. Porter, Am. **31**, 107, 117 [1904]. <sup>6)</sup> Th. Posner u. J. Lipski, A. **336**, 156 [1904]. <sup>7)</sup> Th. Posner, A. **336**, 150 [1904]; J. pr. [2] **80**, 270 [1909]. <sup>8)</sup> Ch. L. Jackson u. G. Oenslager, B. **28**, 1616 [1895], Am. **18**, 14 [1896]. <sup>9)</sup> St. Goldschmidt u. Fr. Christmann, B. **57**, 711 [1924].

mung mit der Pfeifferschen Theorie der Chinhydrone, nach der die OMe-Reste frei als Substituenten vorhanden sind; denn farbige Phenole mit chromophoren Gruppen geben ganz allgemein Salze, die tieferfarbig als die Phenole selbst sind.

a) Verbindungen des Benzochinons und seiner Derivate mit einwertigen Phenolen.

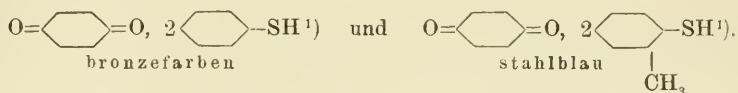


<sup>1)</sup> H. Wichelhaus, B. 5, 248, 846 [1872].    <sup>2)</sup> A. Biltris, C. 1898, I, 887.

<sup>3)</sup> Kurt H. Meyer, B. 42, 1149 [1909].    <sup>4)</sup> Ch. L. Jackson u. G. Oenslager,

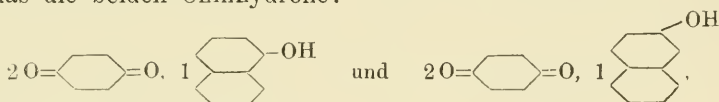
Am. 18, 1 [1896]; C. 1896, I, 477.    <sup>5)</sup> St. Goldschmidt u. Fr. Christmann, B. 57, 711 [1924].

Diesen Chinhydronen schließen sich noch zwei Verbindungen mit Thiophenolen an:



Das Molekularverhältnis von Chinon zu Phenol ist bei all diesen Chinhydronen ganz normal gleich 1 : 1 oder 1 : 2; in einer Reihe von Fällen vermögen die Komponenten in beiden Verhältnissen zusammenzutreten.

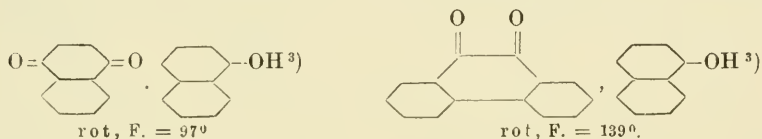
Eine anomale Zusammensetzung kommt zwei Verbindungen zu, die von Kremann<sup>2)</sup> aus der Form der Erstarrungskurven abgeleitet worden sind, aber bisher nicht durch Kristallisation aus Lösungen erhalten wurden. Es sind das die beiden Chinhydronen:



deren Farbe nicht mitgeteilt wird.

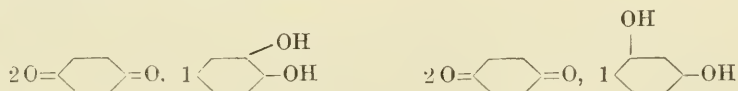
β) Verbindungen des α-Naphtochinons und des Phenanthrenchinons mit einwertigen Phenolen.

Hier sind nur die folgenden beiden Verbindungen zu erwähnen:



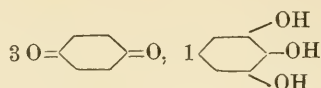
γ) Verbindungen des o- und p-Chinons und seiner Derivate mit mehrwertigen Phenolen.

Recht zahlreich sind die Chinhydronen mehrwertiger Phenole, zu denen vor allem das Chinhydron aus Chinon und Hydrochinon gehört, welches als erster Vertreter dieser wichtigen Verbindungen der ganzen Gruppe den Namen gegeben hat. Auch diese Chinhydronen sind im allgemeinen normal zusammengesetzt, wiederum mit Ausnahme einiger Verbindungen, die von Kremann<sup>2)</sup> aus den Erstarrungskurven erschlossen, aber noch nicht rein dargestellt worden sind. Möglicherweise wirken bei diesen anomal zusammengesetzten Chinhydronen:



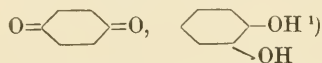
<sup>1)</sup> Th. Posner, A. **336**, 85, 159 [1904]; J. pr. [2] **80**, 270 [1909]. <sup>2)</sup> R. Kremann u. Mitarbeiter, M. **43**, 269 [1922]; 1,2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure verbinden sich nicht mit Chinon. <sup>3)</sup> Kurt H. Meyer, B. **42**, 1149 [1909].



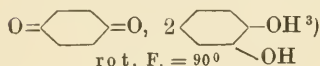


die Aethylenlücken der phenolischen Komponenten einzeln addierend.

#### Verbindungen des p-Chinons.



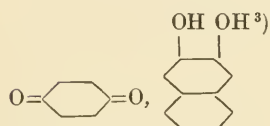
dunkelgrün (im durchfallenden Licht rot)  
F. = 100–150°



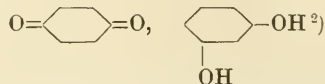
rot, F. = 90°



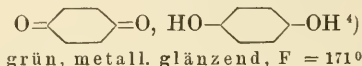
grünlich schwarz



schwarzrot



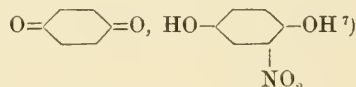
fast schwarz (im durchfallenden Licht  
granatrof) F. = 90°



grün, metall. glänzend, F. = 171°

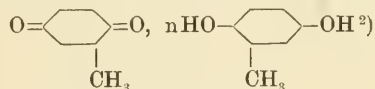


bronzefarben, F. = 145°

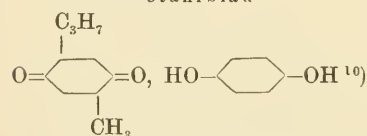


fast schwarz, F. = 89–90°

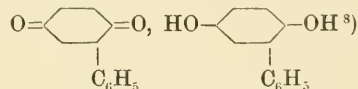
#### Verbindungen alkyl- und arylsubstituierter p-Chinone.



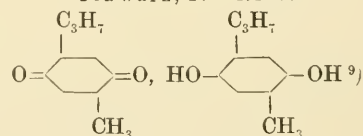
stahlblau



dunkelbraun, kantharidenglänzend,  
F. = 136–137°



schwarz, F. = 174–176°



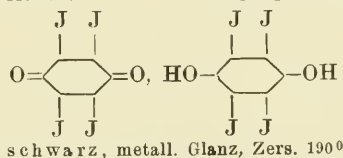
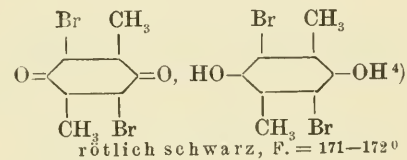
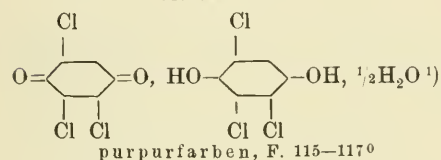
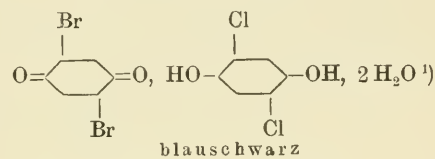
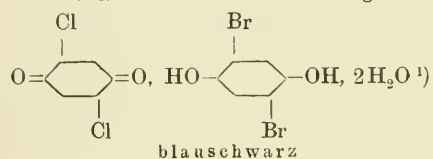
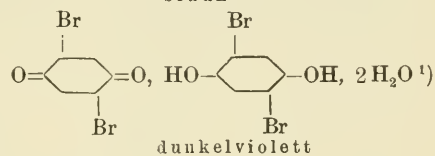
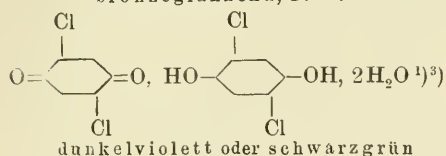
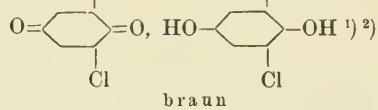
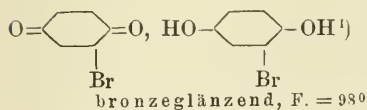
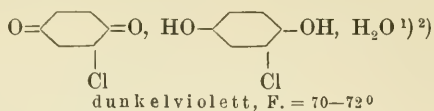
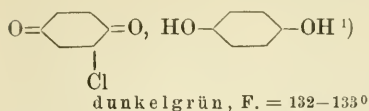
schwarz.

#### Verbindungen halogenisierter und nitrierter p-Chinone.

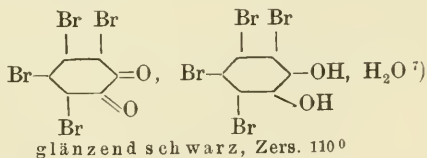
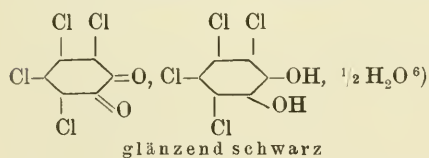
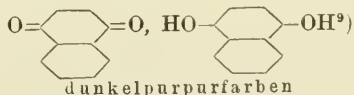
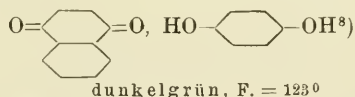
Die Chinhydrone aus halogenisierten Chinonen und halogenisierten mehrwertigen Phenolen treten vielfach in Form tieffarbiger Hydrate auf; diese verlieren ihren Wassergehalt im Exsikkator oder beim schwachen Erwärmen, wobei die tiefe Farbe meist verschwindet (in Gelb übergeht). Ob hiermit eine Spaltung der Chinhydrone in die Komponenten verknüpft ist, steht noch nicht fest.

<sup>1)</sup> Kurt H. Meyer, B. 42, 1153 [1909]. <sup>2)</sup> R. Nietzki, A. 215, 136 [1882].

<sup>3)</sup> W. Siegmund, M. 29, 1087 [1908]. <sup>4)</sup> Beilst. IV, Bd. VII, 617. <sup>5)</sup> H. Wichelhaus, B. 12, 1501 [1879]; O. Hesse, A. 200, 254 [1880]. <sup>6)</sup> A. Ling u. J. Baker, Soc. 63, 1316 [1893]. <sup>7)</sup> M. M. Richter, B. 46, 3434 [1913]. <sup>8)</sup> W. Borsche, A. 312, 221 [1900]. <sup>9)</sup> A. Lallemand, J. 1854, 593; A. 101, 121 [1857]; E. Carstanjen, J. pr. (2) 3, 54 [1871]. <sup>10)</sup> Ch. L. Jackson u. G. Oenslager, Am. 18, 20 [1896].



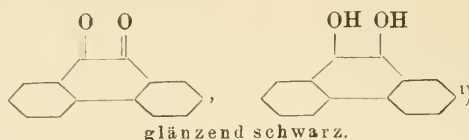
## Verbindungen halogenisierter o-Chinone.

b) Verbindungen des  $\alpha$ -Naphthochinons und des Phenanthrenchinons  
mit mehrwertigen Phenolen.

<sup>1)</sup> A. Ling u. J. Baker, Soc. **63**, 1316 [1893]; siehe aber J. Schmidlin, B. **44**, 1704 [1911]. <sup>2)</sup> Beilst. IV, Bd. VII, 631. <sup>3)</sup> G. Städeler, A. **69**, 314 [1849].

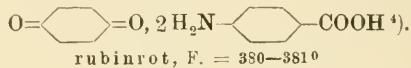
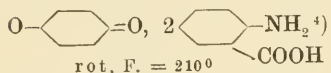
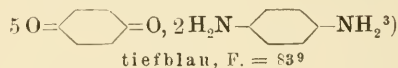
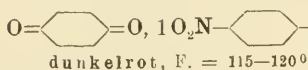
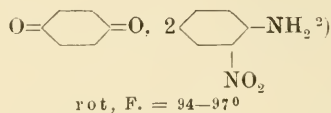
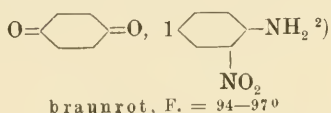
<sup>4)</sup> G. Teichner, B. **35**, 2303 [1902]. <sup>5)</sup> Ch. L. Jackson u. E. K. Bolton, C. **1914**, I, 1268. <sup>6)</sup> Ch. L. Jackson u. P. W. Carleton, Am. **39**, 497 [1908].

<sup>7)</sup> Ch. L. Jackson u. F. W. Russe, C. **1906**, I, 1010. <sup>8)</sup> G. Urban, M. **28**, 299 [1907]. <sup>9)</sup> C. E. Groves, Soc. **26**, 210 [1873]; A. **167**, 359 [1873].

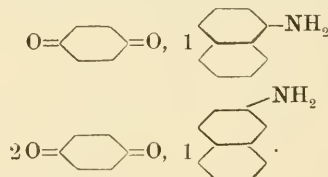
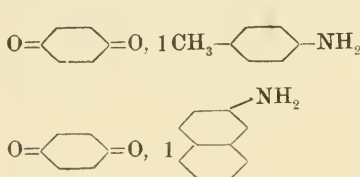


### 3. Verbindungen der Chinone mit Aminen.

Es seien zunächst die in kristallisierter Form erhaltenen Verbindungen des Chinons selbst angeführt:

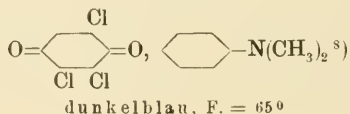
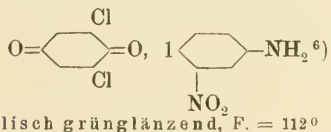
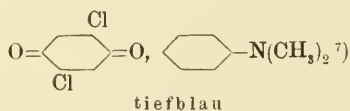
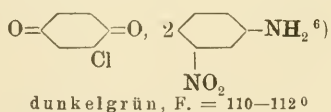


Ihnen schließen sich noch einige Chinhydrone an, deren Existenz bisher nur durch Aufnahme der Erstarrungskurven nachgewiesen wurde <sup>5)</sup>:

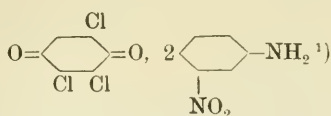


Von den überaus zahlreichen Additionsprodukten halogenisierter Chinone kann hier nur eine kleine Auswahl gegeben werden:

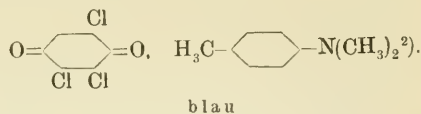
#### Verbindungen mono-, di- und trihalogenisierter Chinone.



<sup>1)</sup> C. Liebermann u. P. H. Jacobson, A. **211**, 69, Anm. [1882]; H. Klinger, B. **19**, 1870 [1886]. <sup>2)</sup> A. Hebebrand, B. **15**, 1973 [1882]. <sup>3)</sup> W. Schlenk, A. **368**, 283 [1909]. <sup>4)</sup> O. Suchanek, J. pr. [2] **90**, 473 u. 475 [1914]. <sup>5)</sup> R. Kremann u. Mitarbeiter, M. **43**, 269 [1922]. <sup>6)</sup> M. Niemeyer, A. **228**, 324 [1885]. <sup>7)</sup> Ch. L. Jackson u. L. Clarke, C. **1906**, I, 30. <sup>8)</sup> Ch. L. Jackson u. L. Clarke, B. **37**, 176 [1904]; C. **1906**, I, 30.

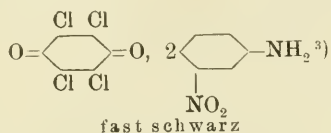


schwarzgrün, metallisch glänzend, F. = 108°

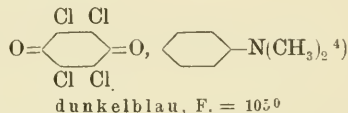


blau

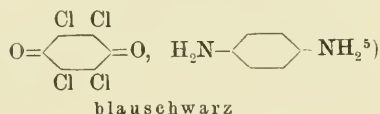
#### Verbindungen tetrahalogenisierter Chinone.



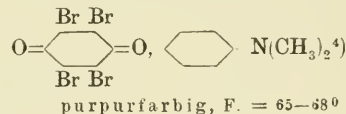
fast schwarz



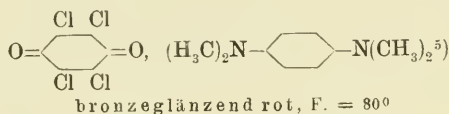
dunkelblau, F. = 105°



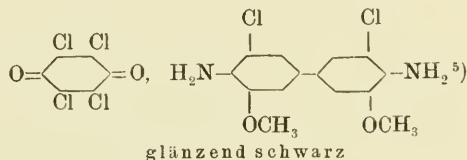
blauschwarz



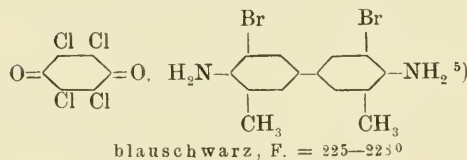
purpurfarbig, F. = 65–68°



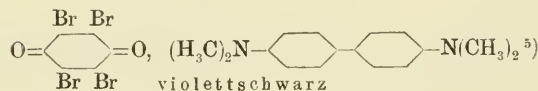
bronzeglänzend rot, F. = 80°



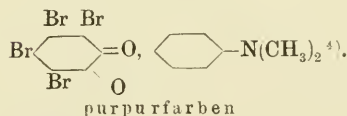
glänzend schwarz



blauschwarz, F. = 225–225°



violett-schwarz



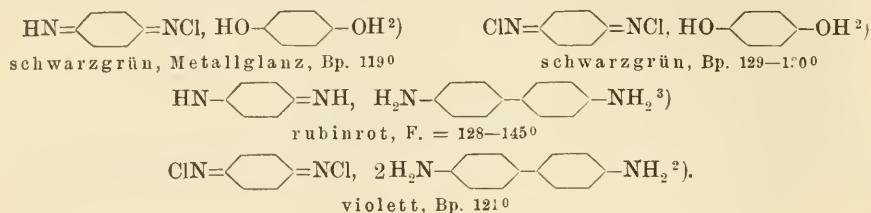
purpurfarben

#### 4. Verbindungen der Chinonimine mit Phenolen und Aminen.

Diese bisher nur in sehr geringer Zahl bekannten Verbindungen leiten, wie auch die Vereinigungen von Chinonen mit Aminen, zu den meri-

<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> siehe Fußnoten <sup>6)</sup> <sup>7)</sup> auf vorhergehender Seite. <sup>3)</sup> M. Niemeyer, A. 228, 326 [1885]. <sup>4)</sup> Ch. L. Jackson u. L. Clarke, C. 1906, I, 30. <sup>5)</sup> W. Schlenk, A. 368, 282 ff. [1909].

chinoiden Salzen über<sup>1)</sup>; sie sind nach Schlenk meist schlecht charakterisiert. In reinem Zustand wurden folgende isoliert:



## 5. Verbindungen der Chinonimoniumsalze mit Aminen (merichinoide Salze).

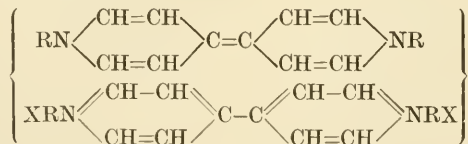
Die merichinoiden Salze, die im allgemeinen durch Oxydation aromatischer Diamine in saurer Lösung gewonnen werden, haben Willstätter und Piccard<sup>4)</sup> ihrer Entstehung und ihrer Zusammensetzung nach sachgemäß als Molekülverbindungen aufgefaßt, die den Chinhydronen an die Seite zu stellen sind. Ihre außerordentlich tiefe Farbe gegenüber den holochinoiden Imoniumsalzen  $\text{XH}_2\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}_2\text{X}$  fand so eine einfache Erklärung. Merkwürdig blieb aber nach dieser Theorie ihre große Stabilität, die weit größer als die der gewöhnlichen Chinhydrone ist, wenn auch Schlenk<sup>5)</sup> zeigen konnte, daß zahlreiche Uebergänge existieren.

Durch eine neuere Arbeit von Weitz<sup>6)</sup> ist nun die Konstitutionsfrage der merichinoiden Salze von neuem aufgerollt worden. Es scheint, daß diese Salze überhaupt nicht zu den Molekülverbindungen gehören, sondern monomolekulare Subhalogenide der Formel:



sind, in denen der negative Rest X im Valenzaustausch mit beiden Molekülhälften steht<sup>7)</sup>.

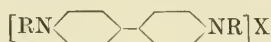
Eine ganz analoge Auffassung gilt nach Weitz für die tieffarbigen Emmertschen Salze der Dipyridylreihe. Statt der Emmertschen<sup>8)</sup> chinhydronartigen Formulierung



<sup>1)</sup> Siehe hierzu die Bemerkungen im nächsten Abschnitt. <sup>2)</sup> A. Knorr, B. 43, 798 [1910]. <sup>3)</sup> siehe Fußnote <sup>5)</sup> auf vorhergehender Seite. <sup>4)</sup> R. Willstätter u. J. Piccard, B. 41, 1458 [1908]. <sup>5)</sup> W. Schlenk u. A. Knorr, A. 368, 277 [1909]. <sup>6)</sup> E. Weitz, Z. angew. Ch. 38, 1110 [1925]; E. Weitz u. K. Fischer B. 59, 432 [1926]. <sup>7)</sup> Ihre Beständigkeit (Nichtspaltbarkeit) in Lösung ist eine selbstverständliche Folgerung der Weitzschen Formulierung. <sup>8)</sup> B. Emmert u. Mitarbeiter, B. 55, 2322 [1922]; 56, 2008 [1923]; 57, 1792 [1924]; siehe auch W. König u. Mitarbeiter, B. 56, 754 [1923].



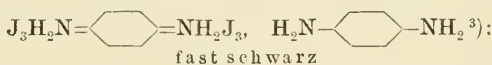
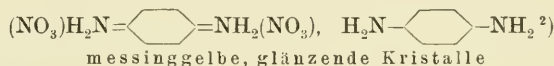
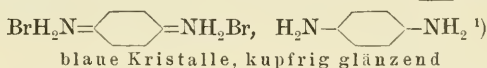
kommt ihnen die monomolekulare Formel



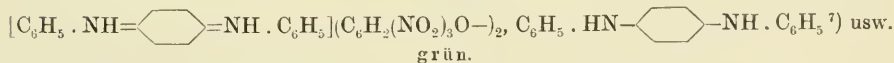
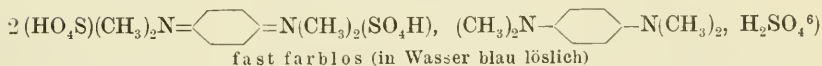
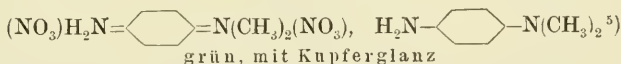
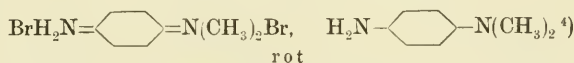
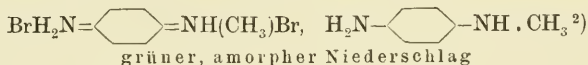
eines Subhalogenids (Monohalogenids) eines zweiwertigen Dipyridiniumradikals zu. Für diese Formulierung spricht das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmungen und die Tatsache, daß die Salze in Lösung dem Beerschen Gesetz folgen.

Da die Konstitutionsfrage der eigentlichen merichinoiden Salze noch nicht als definitiv geklärt betrachtet werden kann (es fehlen noch ausführlichere Angaben von Weitz, die für die farbigen Salze der Dipyridylreihe schon beigebracht sind), so sollen sie im folgenden wie bisher als Molekülverbindungen registriert werden.

Zunächst seien einige Verbindungen angeführt, die als chinoide Komponente das einfache Chinonimoniumsalz  $\text{XH}_2\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}_2\text{X}$  enthalten:



von ihnen leiten sich eine Anzahl von Alkyl- und Phenylderivaten ab:

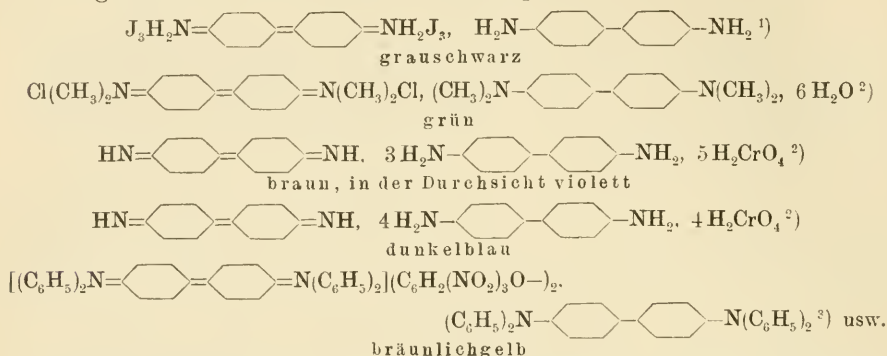


Gut charakterisiert sind auch die merichinoiden Salze der Benzidinreihe, von denen einige recht kompliziert zusammengesetzt sind und sich

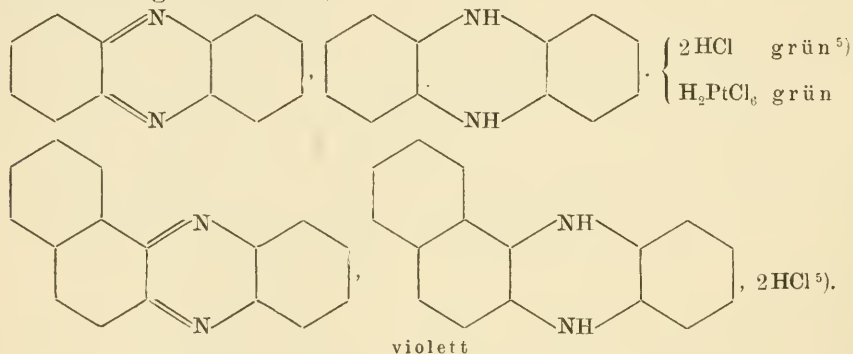
<sup>1)</sup> M. M. Richter, B. 44, 3466 [1911]; J. Piccard, A. 381, 364 [1911].

<sup>2)</sup> J. Piccard, l. c. <sup>3)</sup> M. M. Richter, l. c. <sup>4)</sup> C. Wurster u. R. Sendtner, B. 12, 1803 [1879], mit E. Schobig, ebenda 1807, C. Wurster, ebenda 2071; siehe auch B. 19, 3195, 3217 [1886]; R. Willstätter u. J. Piccard, B. 41, 1458 [1908]. <sup>5)</sup> R. Willstätter u. J. Piccard, B. 41, 3245 [1908]. <sup>6)</sup> R. Willstätter u. J. Piccard, B. 41, 1475 [1908]. <sup>7)</sup> J. Piccard, B. 46, 1854 [1913]; siehe hier vor allem die Aufstellung des Begriffes der Farben zweiter Ordnung.

so der allgemeinen Regel, nach der bei Chinhydronen das Molekularverhältnis gleich 1 : 1 bzw. 1 : 2 ist, nicht fügen:



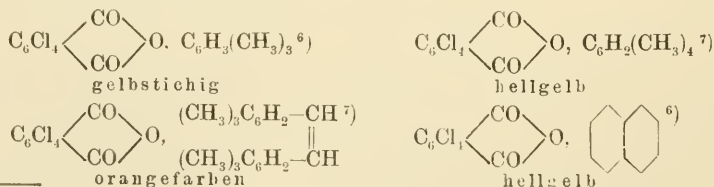
Einige merichinoide Salze der Phenazinreihe, die von Interesse für die Theorie der ringgeschlossenen Farbstoffe sind, mögen diese Zusammenstellung beschließen<sup>4)</sup>:



## 6. Verbindungen halogenisierter Phtalsäureanhydride.

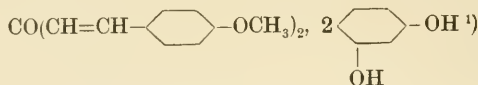
Es genügt an dieser Stelle eine systematische Aufzählung der bisher bekannten chinhydronartigen Verbindungen der Reihe zu geben (Theorie siehe S. 287).

Kohlenwasserstoffverbindungen:

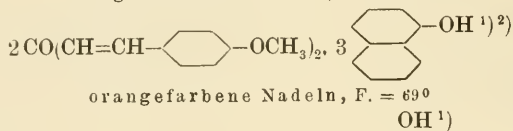


<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> siehe Fußnote <sup>1)</sup> <sup>5)</sup> auf vorhergehender Seite. <sup>3)</sup> J. Piccard, B. **46**, 1854 [1913]. <sup>4)</sup> Ueber merichinoide Salze der Thiazinreihe siehe F. Kehrman, B. **46**, 3036 [1913]; R. Pummerer, Fr. Eckert u. S. Gaßner, B. **47**, 1494 [1914]. <sup>5)</sup> O. Hinsberg u. H. Garfunkel, A. **292**, 260 [1896]. <sup>6)</sup> P. Pfeiffer u. E. Flater, B. **55**, 413 [1922]. <sup>7)</sup> P. Pfeiffer u. Th. Böttler, B. **51**, 1819 [1918].

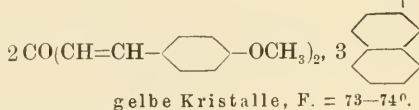




orangefarbene Prismen, F. 88–90°

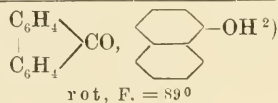


orangefarbene Nadeln, F. = 69°

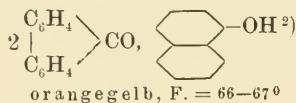


gelbe Kristalle, F. = 73–74°.

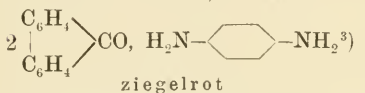
#### Verbindungen des Fluorenonis:



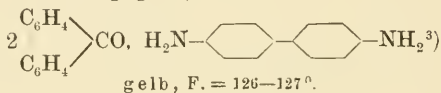
rot, F. = 89°



orangegelb, F. = 66–67°

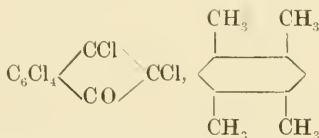


ziegelrot

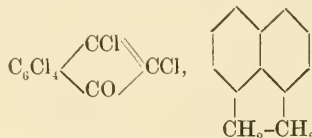


gelb, F. = 126–127°.

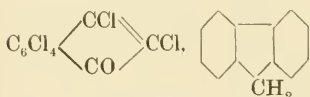
#### Verbindungen des Perchlorindons:<sup>1)</sup>



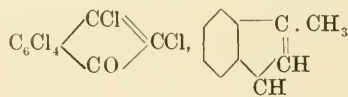
goldgelbe Nadeln, F. = 70–71°



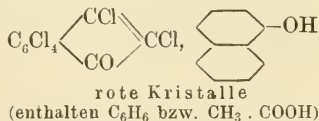
orangefarbene Nadeln, F. = 129–133°



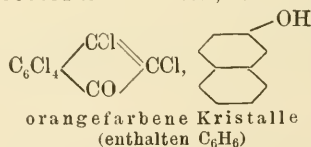
orangefarbene Nadeln, F. = 100–102°



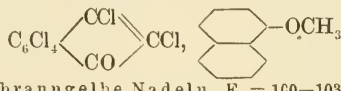
feine, rotbraune Prismen, F. = 119–121°



rote Kristalle  
(enthalten C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bzw. CH<sub>3</sub>·COOH)



orangefarbene Kristalle  
(enthalten C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)



braungelbe Nadeln, F. = 100–103°.

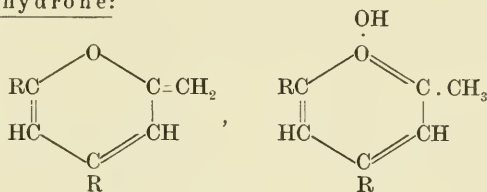
#### 8. Chinhydrone spezieller Art<sup>4)</sup>.

Von W. Schneider<sup>5)</sup> und seinen Mitarbeitern sind tieffarbige Verbindungen der Pyryliumreihe beschrieben worden, die sie als Pyran-

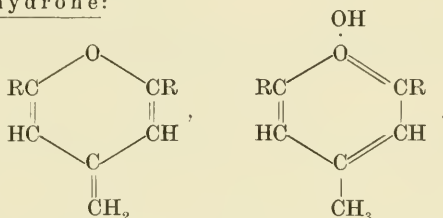
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, A. 440, 241 [1925]. <sup>2)</sup> Kurt H. Meyer, B. 43, 164 [1910]. <sup>3)</sup> W. Schlenk u. A. Knorr, A. 368, 286 [1909]. <sup>4)</sup> Ueber ein Chinhydrone der Isatogenreihe siehe P. Pfeiffer, A. 411, 121 [1915]. <sup>5)</sup> W. Schneider u. Mitarbeiter, B. 55, 2775 [1922]; A. 432, 297 [1923].

hydronen bezeichnen und den Chinhydronen an die Seite stellen. Sie unterscheiden die folgenden beiden Verbindungsreihen ( $R$  = aromatischer Rest):

Diaryl- $\alpha$ -pyranhydron:



Diaryl- $\gamma$ -pyranhydron:



Die ersteren sind blauviolett, die letzteren rot gefärbt. Da es sich um amorphe Produkte handelt, so sind zur Sicherstellung der Konstitution wohl noch weitere Arbeiten erforderlich.

### 3. Molekülverbindungen der Aldehyde und Ketone.

Im Anschluß an die Chinhydronen, die Molekülverbindungen der Chinone, soll hier auf die Additionsprodukte der Aldehyde und Ketone eingegangen werden. Die rein organischen Molekülverbindungen der Aldehyde sind im Gegensatz zu denen der Ketone nicht allzu zahlreich; sie seien zunächst besprochen.

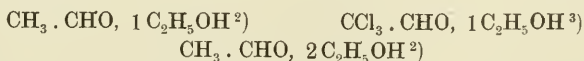
#### a) Verbindungen der Aldehyde.

Wir kennen Molekülverbindungen der Aldehyde mit Alkoholen, Phenolen, Säuren und Aminen. Von Kohlenwasserstoffverbindungen ist nur die Benzolverbindung des m-Nitrobenzaldehyds:



beschrieben worden, bei der man aber nicht recht weiß, ob man es mit einer Nebenvalenzabsättigung der Aldehydgruppe oder der Nitrogruppe zu tun hat.

Die Konstitution der Alkoholverbindungen der Aldehyde, von denen bisher z. B.:

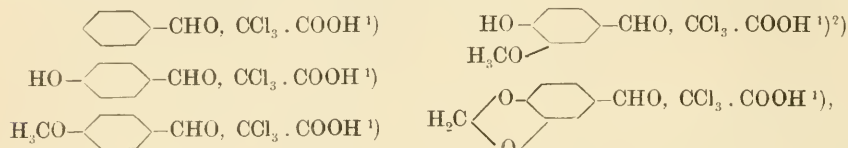


<sup>1)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. 45, 905 [1912]. <sup>2)</sup> A. Smits u. H. L. de Leeuw, Koninkl. Akad. Amst. 19, 283 [1910]. <sup>3)</sup> G. H. Leopold, Ph. Ch. 66, 359 [1909].

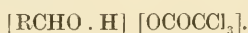


bekannt sind, ist wohl so aufzufassen, daß Affinitätsabsättigung zwischen dem Carbonylsauerstoff des Aldehyds und dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols stattfindet.

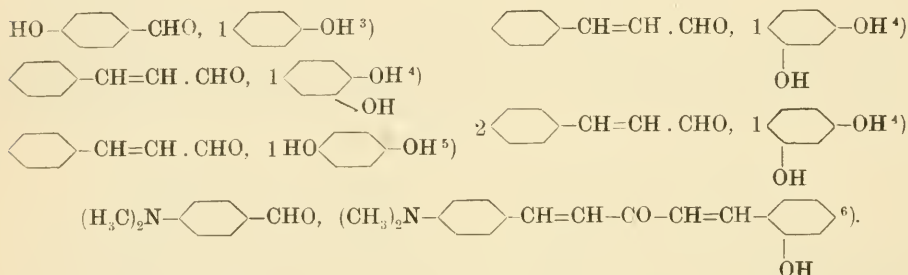
Eine analoge Konstitution besitzen die Karbonsäureverbindungen der Aldehyde:



nur daß sich hier ein salzartiger, heteropolarer Zustand ausbilden wird:

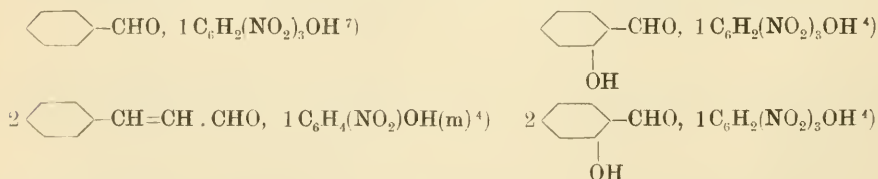


Nicht so eindeutig liegt die Konstitutionsfrage bei den Phenolverbindungen der Aldehyde, von denen die folgenden bekannt sind:

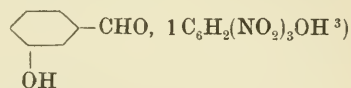
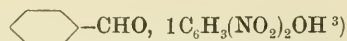
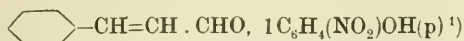


Die Phenole besitzen außer dem Affinitätsfeld des Hydroxylsauerstoffs, welches hier nicht in Betracht kommt, noch zwei Affinitätsfelder, ein solches am Hydroxylwasserstoff und ein weiteres an den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen; welches von diesen durch den Aldehydsauerstoff zur Absättigung kommt, läßt sich bei dem geringen experimentellen Material nicht sagen.

Bei den Verbindungen der Aldehyde mit nitrierten Phenolen:



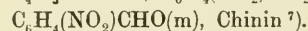
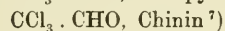
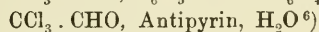
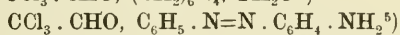
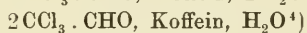
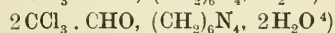
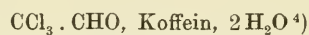
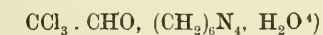
<sup>1)</sup> J. Kendall u. W. A. Gibbons, Am. Soc. **37**, 152 [1915]. <sup>2)</sup> Man kennt auch Vanillin-Trichloressigsäureverbindungen mit den Molekularverhältnissen 1:2 und 2:1. <sup>3)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. **45**, 899 [1912]. <sup>4)</sup> R. Kremann u. E. Zechner, M. **46**, 177 [1925]. <sup>5)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 1210 [1902]. <sup>6)</sup> J. M. Heilbron u. J. S. Buck, C. **1922**, I, 545. <sup>7)</sup> G. Reddelien, J. pr. (2) **91**, 239 [1915]; R. v. Goedike, B. **26**, 3046 [1893].



kommen für die gegenseitige Bindung der Komponenten die phenolischen OH-Gruppen und die Nitrogruppen der phenolischen Komponente in Betracht (siehe hierzu die Ausführungen auf S. 155 ff.). Eine Entscheidung läßt sich vorläufig nicht treffen.

Von den Oxybenzaldehyden ist der m-Oxybenzaldehyd weniger reaktionsfähig als die isomere p-Verbindung; er gibt im Gegensatz zum p-Isomeren keine Verbindung mit Phenol<sup>3)</sup>.

Die Verbindungen der Aldehyde mit Aminen seien nur kurz aufgezählt; sie sind viel zu verschiedenartig zusammengesetzt, als daß sie eine einheitliche Konstitution besitzen können. Die wasserhaltigen Chloralverbindungen dürften in Wirklichkeit Chloralhydratverbindungen sein, also streng genommen überhaupt nicht zu den Aldehydverbindungen gehören:

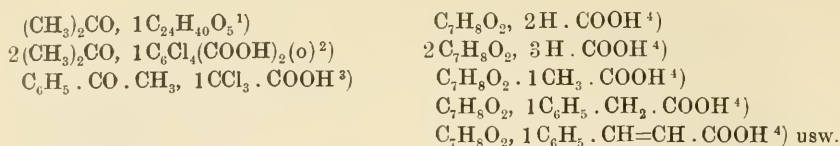


## b) Verbindungen der Ketone.

Von den rein organischen Molekülverbindungen der Ketone seien besonders die Verbindungen mit Karbonsäuren und Phenolen hervorgehoben<sup>9)</sup>.

Die Karbonsäureverbindungen der Ketone sind aus systematischen Gründen schon bei den halochromen Verbindungen der Ketone besprochen worden, da sie sich ganz den Vereinigungen der Ketone mit anorganischen Säuren anschließen. Es genügt also hier, wenn auf einige Vertreter der Reihe hingewiesen wird, die für die Halochromieerscheinungen weniger in Betracht kommen.

<sup>1)</sup> R. Kremann u. E. Zechner, M. 46, 177 [1925]. <sup>2)</sup> G. Reddelien, J. pr. (2) 91, 239 [1915]; R. v. Goedike, B. 26, 3046 [1893]. <sup>3)</sup> R. Kremann u. K. Pogantsch, M. 44, 165 [1923]. <sup>4)</sup> A. Leulier, C. 1912, II, 599. <sup>5)</sup> Betti, Beilst. III, Bd. IV, 1355. <sup>6)</sup> M. C. Schuyten, Ch. Z. 21, 11 [1897]. <sup>7)</sup> Mazzara, Beilst. III, Bd. III, 813. <sup>8)</sup> H. Schiff, A. 201, 357 [1880]. <sup>9)</sup> Nach M. Giua gibt Zinnamylidenazetophenon keine Verbindungen mit Azenaphten und  $\beta$ -Naphtol-methyläther, G. 46, 289 [1916].

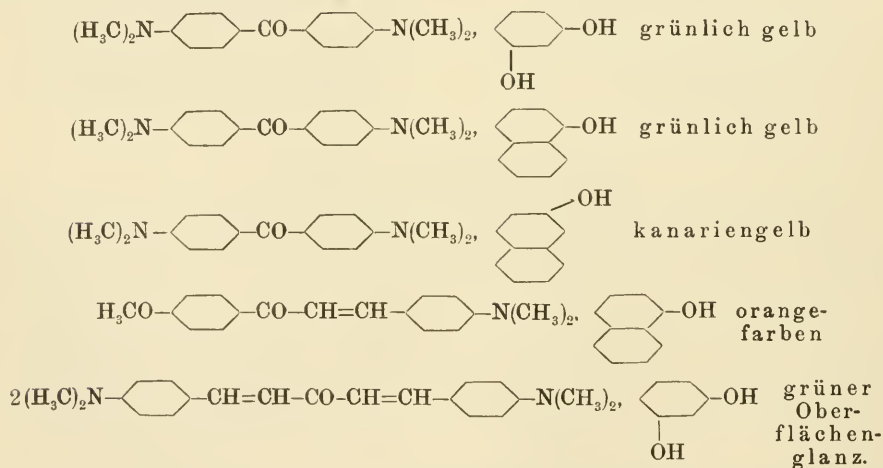


Bei den Phenolverbindungen der Ketone erhebt sich, wie bei den entsprechenden Verbindungen der Aldehyde, die Frage, ob der Carbonylsauerstoff das Restaffinitätsfeld des Hydroxylwasserstoffs oder aber das der ungesättigten Ringkohlenstoffatome absättigt.

Für eine spezielle Klasse der Phenolverbindungen der Ketone, für die Chinhydrone, konnten wir zeigen, daß hier das Affinitätsfeld der ungesättigten Ringkohlenstoffatome der Phenole eine maßgebende Rolle spielt, so daß also die phenolischen Chinhydrone als Oxyderivate der Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone aufzufassen sind.

Daß es andererseits Ketone gibt, bei denen die Verknüpfung der Komponenten durch den Hydroxylwasserstoff der Phenole erfolgt, geht aus nachstehendem hervor<sup>5)</sup>:

Aromatische Aminoketone geben mit Phenolen Verbindungen, die tieferfarbig als ihre Komponenten sind. Von diesen wurden die folgenden in reinem Zustand isoliert:



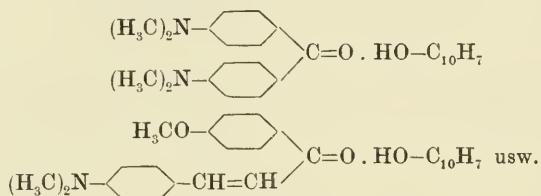
Parallel hiermit zeigte sich, daß sich ganz allgemein die Aminoketone in Phenolen und auch in Alkoholen unter Farbvertiefung lösen (S. 20–23).

Alle Versuche nun, entsprechende Verbindungen mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen darzustellen, waren vergeblich; auch sind

<sup>1)</sup> F. Mylius, B. 19, 373 [1886];  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$  = Cholsäure. <sup>2)</sup> Dellridge, Am. 41, 416 [1909]. <sup>3)</sup> J. Kendall u. W. A. Gibbons, Am. Soc. 36, 1228 [1914]. <sup>4)</sup>  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$  = Dimethylpyron; J. Kendall, Am. Soc. 36, 1229 [1914]. <sup>5)</sup> P. Pfeiffer, F. Goebel u. Olga Angern, A. 440, 265 [1925].

die Lösungsfarben der Aminoketone in Phenoläthern kaum tieferfarbig als die in Benzol, und unterscheiden sich scharf von denen in Phenolen<sup>1)</sup>.

Diese Tatsachen führen unbedingt zu dem Schluß, daß die Vereinigung der aromatischen Aminoketone mit Phenolen so zustande kommt, daß sich der Hydroxylwasserstoff der Phenole an den Carbonylsauerstoff der Ketone bindet<sup>2)</sup>, entsprechend den Formeln:



Diese Konstitutionsformeln weichen von denen der Chinhydrone ganz erheblich ab.

Während in den Chinhydrone und den mit ihnen verwandten Verbindungen die benzoide Komponente durch die ungesättigten Ringkohlenstoffatome an die chinoide Komponente gebunden ist, sehen wir, daß bei den Molekülverbindungen der Aminoketone der Hydroxylwasserstoff die gegenseitige Verbindung der Komponenten übernimmt.

Es ist aber nicht anzunehmen, daß diese beiden Klassen von Molekülverbindungen scharf voneinander getrennt sind; sie sind meines Erachtens durch zahlreiche Uebergangsglieder miteinander verknüpft. Die Chinhydrone einerseits und die Phenolverbindungen der Aminoketone andererseits bilden nur die äußersten Glieder einer großen Uebergangsreihe. In dieser Uebergangsreihe überwiegt je nach dem vorliegenden Falle bald die Affinitätswirkung der ungesättigten Ringkohlenstoffatome, bald die des Hydroxylwasserstoffs. Bei der Bildung der Chinhydrone aus Phenolen und halogenierten Chinonen scheinen wir es mit einer reinen Wirkung des Affinitätsfelds der ungesättigten Ringkohlenstoffatome, bei der Bildung der Phenolverbindungen der aromatischen Aminoketone mit einer reinen Affinitätswirkung des Hydroxylwasserstoffs zu tun zu haben.

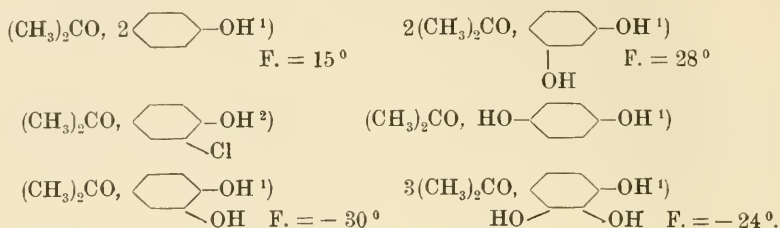
Wie sich nun die einzelnen Ketone in diese Uebergangsreihe einordnen, wissen wir noch nicht; doch halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß sich die einfacheren aliphatischen und aromatischen Ketone den obigen Aminoketonen an die Seite stellen, zumal sie mit Phenoläthern weder flüssige noch kristallisierte Verbindungen geben.

Im folgenden sollen nun die einzelnen Phenolverbindungen der Ketone übersichtlich zusammengestellt werden.

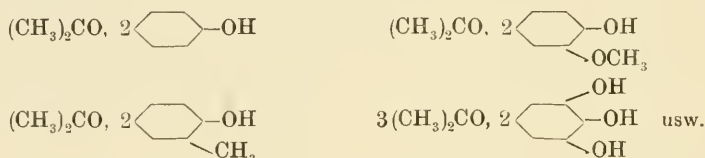
<sup>1)</sup> Dieser Unterschied kann zum Nachweis von Phenolen in Phenoläthern dienen.

<sup>2)</sup> Die Aminogruppen kommen für die Bindung nicht in Betracht; die Anlagerung an auxochrome Gruppen wirkt stets farberhöhend.

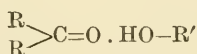
Phenolverbindungen aliphatischer Ketone:



Die Additionsfähigkeit der aliphatischen Ketone gegenüber Phenolen ist viel umfangreicher, als aus dieser Zusammenstellung der bisher isolierten Verbindungen hervorgeht. E. Berl<sup>3)</sup>, G. Weißenberger<sup>4)</sup> und ihre Mitarbeiter konnten durch Bestimmung von Dampfdruckkurven zeigen, daß in den flüssigen Mischungen von Azeton und Phenolen ganz allgemein Molekülverbindungen im Gleichgewicht mit den Komponenten vorhanden sind. Ihre Zusammensetzung läßt sich nach Weißenberger durch folgende Formeln wiedergeben:



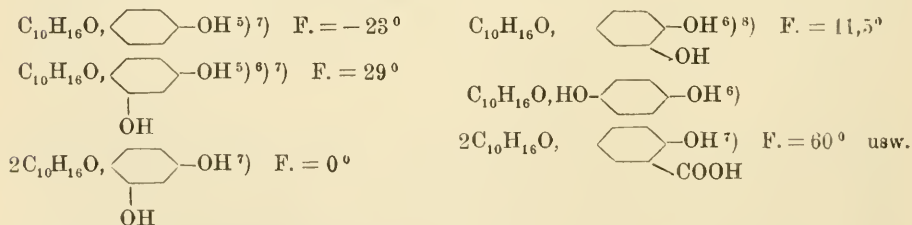
In den Mischungen der Phenoläther mit Azeton sind keine entsprechenden Molekülverbindungen enthalten, was sehr für die schon oben erwähnte Ansicht spricht, daß die Phenolverbindungen einfacher Ketone nach der Formel:



konstituiert sind.

Phenolverbindungen alizyklischer Ketone:

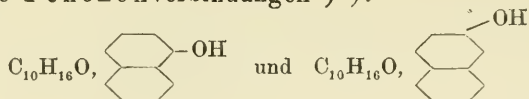
Den Kampferverbindungen<sup>5)</sup>



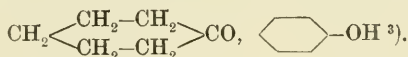
<sup>1)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. **43**, 2806 [1910]. <sup>2)</sup> A. Bramley, Soc. **109**, 491 [1916]. <sup>3)</sup> E. Berl u. W. Schwebel, Z. Ang. **35**, 189, 398 [1922]. <sup>4)</sup> G. Weißenberger u. Mitarbeiter, M. **45**, 187 [1924]; **46**, 47, 281, 295, 471 [1925]. <sup>5)</sup> R. Kremann u. Fr. Odelga, M. **42**, 147 [1921]; R. Kremann, F. Wischo u. R. Paul, M. **36**, 911 [1915]. <sup>6)</sup> N. Efremow, C. **1913**, I, 1817. <sup>7)</sup> Léger, Beilst. III, Bd. III, 437, 488. <sup>8)</sup> Nach Kremann l. c. ist das Mol.-Verh. 1:2.



schließen sich die Fenchonverbindungen<sup>1) 2)</sup>:

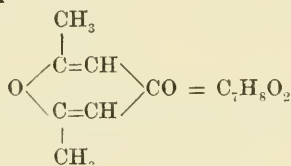


an. Außerdem kennen wir noch eine Phenolverbindung des Zyklohexanons:

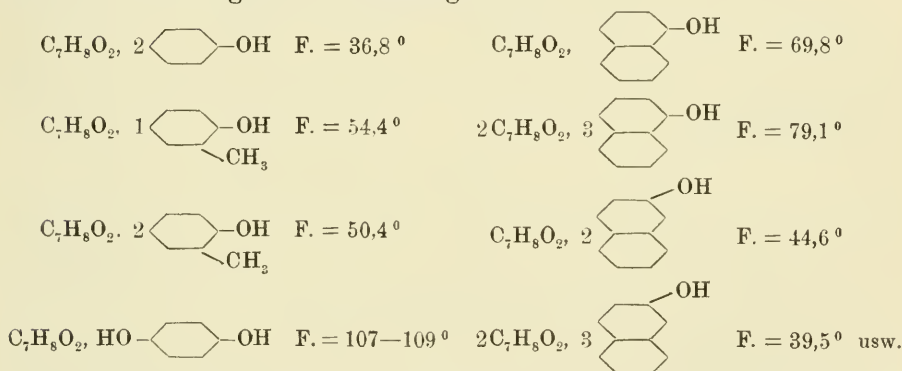


#### Phenolverbindungen des Dimethylpyrons<sup>4)</sup>.

Vom Dimethylpyron



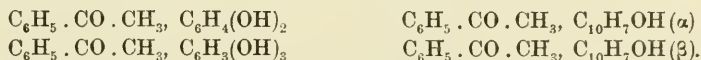
leiten sich die folgenden Verbindungen ab:



in ihnen ist das Molekularverhältnis der Komponenten im allgemeinen 1:1 und 1:2; nur mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol existieren auch Verbindungen 2:3.

#### Phenolverbindungen aromatischer Ketone.

Beim Azetophenon kennen wir Verbindungen mit o-, m- und p-Dioxybenzol, mit Pyrogallol und mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol<sup>5)</sup>:



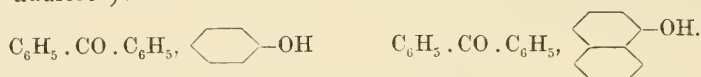
Sie schmelzen im allgemeinen inhomogen; ihr Molekularverhältnis ist stets 1:1.

<sup>1)</sup> Beilst. III, Bd. \*III, 376. <sup>2)</sup> R. Kremann u. K. Dietrich, M. 44, 175 [1923]. <sup>3)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. 43, 2806 [1910]. <sup>4)</sup> J. Kendall, Am. Soc. 36, 1229 [1914]. <sup>5)</sup> R. Kremann u. H. Marktl, M. 41, 43 [1920].

Mit dem einfachsten Phenol  $C_6H_5OH$ , wie auch mit den drei Nitrophenolen und mit 2,4-Dinitrophenol vereinigt sich Azetophenon nicht, wohl aber mit Trinitrophenol, der Pikrinsäure; das Molekularverhältnis ist wiederum 1:1.

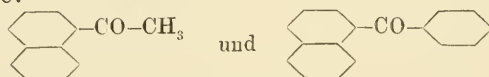
Alles in allem ist die Additionsfähigkeit des Azetophenons gegenüber der des Azetons abgeschwächt. Noch geringer ist die Anlagerungstendenz beim rein aromatischen Keton, dem Benzophenon.

Benzophenon gibt keine Verbindungen mit den drei Dioxybenzolen, mit Pyrogallol und mit  $\beta$ -Naphthol; nur Phenol und  $\alpha$ -Naphthol werden addiert<sup>1)</sup>:



Auch mit den drei isomeren Nitrophenolen und mit 2,4-Dinitrophenol vereinigt sich Benzophenon nicht; mit Pikrinsäure gibt es zwar eine Verbindung; ihre Zusammensetzung steht aber noch nicht fest.

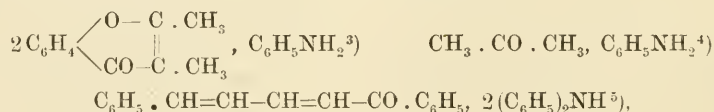
Ob die Vereinigungen der aromatischen Ketone mit Pikrinsäure konstitutionell den Ketonverbindungen der gewöhnlichen Phenole entsprechen, ist noch ungewiß; ausgeschlossen ist es nicht, daß bei ihnen die Nitrogruppen die Verknüpfung der Komponenten übernehmen, denn die beiden Ketone:



ließen sich glatt mit dem hydroxylfreien s-Trinitrobenzol vereinigen<sup>2)</sup>.

Daß auch kompliziertere aromatische Ketone, z. B. die Ketone der Dibenzalazeton-, der Indon- und der Fluorenonreihe Phenole zu addieren vermögen, zeigen die auf S. 289 angeführten Verbindungen; diese weisen nahe Beziehungen zu den Chinhydronen auf, so daß sich das Restaffinitätsfeld der Ringkohlenstoffatome der Phenole stark bemerkbar macht.

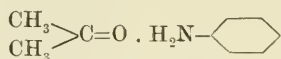
Den Phenolverbindungen der Ketone schließen sich noch einige Aminverbindungen (siehe auch S. 289) an:



von denen die Azeton-Anilinverbindung zwar nicht in kristallisierter Form auftritt, aber in den flüssigen Gemischen von Azeton und Anilin enthalten ist. Da sich nach Weißenberger Azeton und Dimethylanilin nicht mit-

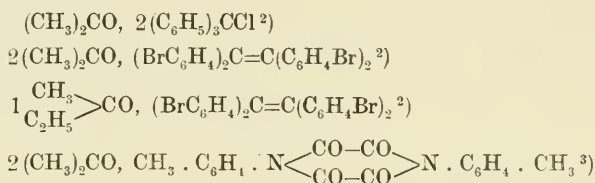
<sup>1)</sup> R. Kremann u. H. Marktl, M. 41, 43 [1920]. <sup>2)</sup> J. J. Sudborough, Soc. 109, 1339, C. 1917, I, 950. <sup>3)</sup> H. Simonis u. A. Elias, B. 48, 1516 [1915]; auch eine entsprechende Thioketonverbindung ist bekannt. <sup>4)</sup> G. Weißenberger, Fr. Schuster u. J. Lielacher, M. 46, 295 [1925]. <sup>5)</sup> M. Giua, G. 47, 85 [1917].

einander vereinigen, so müssen wir der Azeton-Anilinverbindung die Konstitutionsformel:



zuerteilen, nach der der Aminwasserstoff die Verknüpfung der Komponenten übernimmt. Daß nach P. Pfeiffer<sup>1)</sup> die aromatischen Aminoketone zwar mit Anilin und Monomethylanilin, nicht aber mit Dimethylanilin ausgesprochene Farbvertiefungen geben, steht mit der Beobachtung von Weißenberger über das Verhalten von Azeton gegen Anilin und Dimethylanilin in bestem Einklang.

Eine isolierte Stellung unter den Verbindungen der Ketone nehmen die Additionsprodukte



usw. ein.

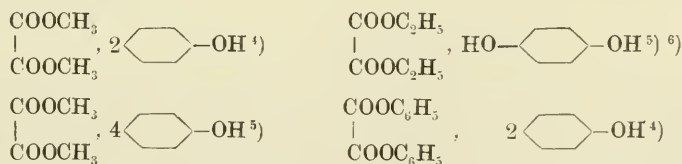
#### 4. Molekülverbindungen der Ester, Amide und Karbonsäuren.

Den Aldehyden und Ketonen schließen sich als weitere Karbonylverbindungen die Ester, Amide und Karbonsäuren an. Daß auch sie zahlreiche, zum Teil recht interessante Molekülverbindungen geben, geht aus folgendem hervor.

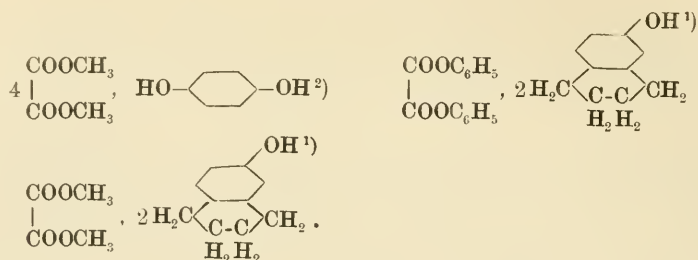
##### a) Verbindungen der Ester.

Außer den Verbindungen der Ester mit Karbonsäuren, die aus systematischen Gründen schon auf S. 107 im Anschluß an die entsprechenden Verbindungen mit anorganischen Säuren besprochen worden sind, existieren vor allem noch Vereinigungen der Ester mit Phenolen.

Wir kennen die folgenden Verbindungen, die sich sämtlich von Estern der Oxalsäure ableiten:



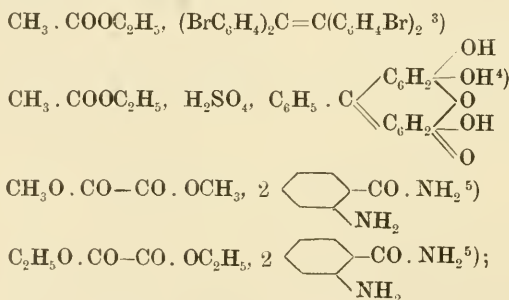
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, F. Goebel u. Olga Angern. A. 440, 265 [1925]. <sup>2)</sup> J. F. Norris, C. 1916, I, 1030. <sup>3)</sup> P. W. Abenius, J. pr. (II) 47, 187 [1893]. <sup>4)</sup> Fr. Feigl u. R. Kobiliansky, B. 58, 1483 [1925]. <sup>5)</sup> R. Kremann, E. Zechner u. H. Drazil, M. 45, 368 [1924]. <sup>6)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. 35, 1211 [1900].



Danach gibt also Oxalsäuredimethylester zwei Verbindungen mit Phenol; von diesen wurde die Verbindung 1:2 auf präparativem Wege gewonnen (Feigl), die Verbindung 1:4 aber aus der Erstarrungskurve erschlossen (Kremann). Die von Baeyer und Villiger aufgefundene Verbindung des Oxalsäureäthylesters mit Hydrochinon tritt nach Kremann beim Erstarren der Komponentengemische nicht auf.

Nach dem Verlauf der Erstarrungskurven vereinigt sich Oxalsäuredimethylester<sup>2)</sup> nicht mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Brenzkatechin, Resorzin, Pyrogallol, o-, m-, p-Nitrophenol, Dinitrophenol und Pikrinsäure, Oxalsäurediäthylester nicht mit Resorzin, Hydrochinon und  $\beta$ -Naphtol.

Von weiteren Verbindungen der Ester seien noch die folgenden angeführt:



außerdem sei noch erwähnt, daß nach Weißenberger in den flüssigen Gemischen von Essigsäuremethylester und Chloroform eine Molekülverbindung der beiden Komponenten enthalten ist.

## b) Verbindungen der Amide.

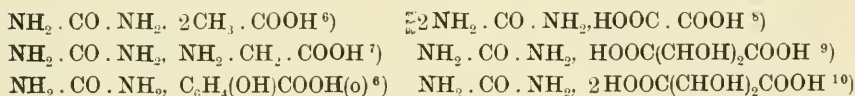
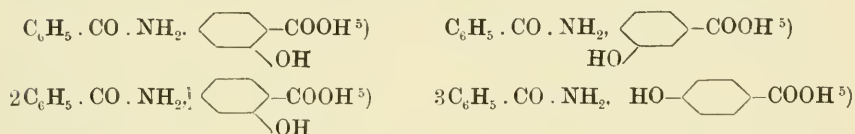
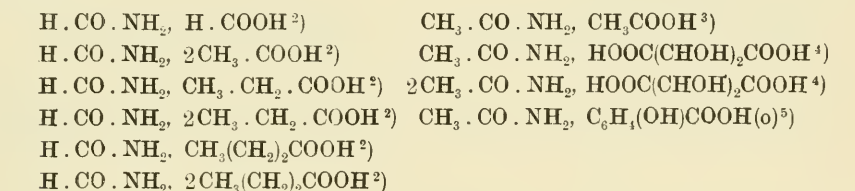
Wir haben es hier mit einer sehr wichtigen Gruppe von Molekülverbindungen zu tun, die vor allem in den letzten Jahren eingehend untersucht worden ist. Diese Molekülverbindungen scheinen dazu berufen zu sein, neues Licht auf die Vorgänge des Gerbens der Haut und des Anfärbens

<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> siehe Fußnote <sup>4)</sup> <sup>5)</sup> von vorhergehender Seite. <sup>3)</sup> J. F. Norris, C. 1916, I., 1030. <sup>4)</sup> C. Liebermann u. S. Lindenbaum, B. 37, 1175 [1904]. <sup>5)</sup> E. Knappe, J. pr. (2) 43, 230, 231 [1891].

von Wolle und Seide zu werfen; sie sind von Bedeutung für die Frage nach der Konstitution der Eiweißkörper; auch gehören zu ihnen einige wichtige Arzneimittelkombinationen.

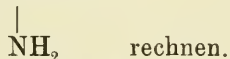
Das vorliegende experimentelle Material wollen wir nun so ordnen, daß wir zunächst kurz die Säure- und Phenolverbindungen der einfacheren Amide und einige einzelstehende Molekülverbindungen besprechen. Dann soll auf die oben angedeuteten Probleme eingegangen werden.

Von den Säureverbindungen der Amide sind bisher die folgenden dargestellt, bzw. aus dem Verlauf der Schmelzkurven erschlossen worden <sup>1)</sup>).



usw.

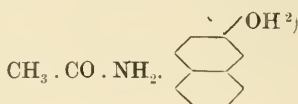
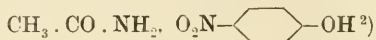
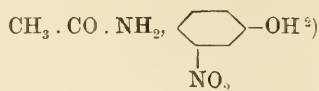
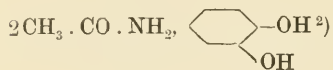
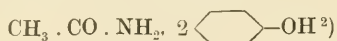
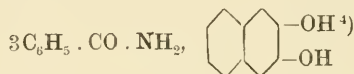
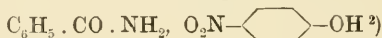
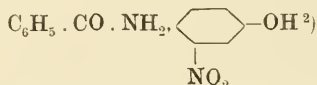
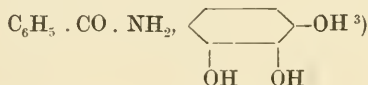
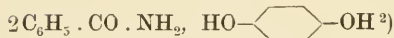
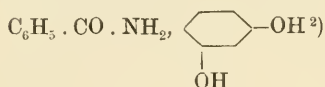
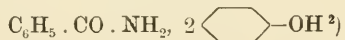
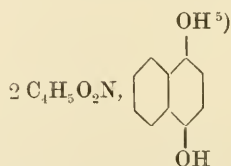
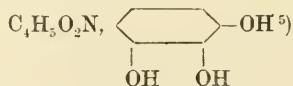
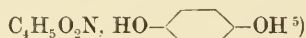
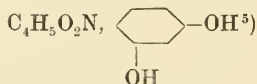
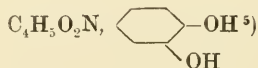
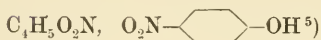
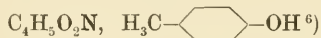
Wir werden sie sämtlich, entsprechend der Konstitution der Vereinigungen der Amide mit anorganischen Säuren, zu den Verbindungen des Typus  $\text{R}-\text{C}=\text{O} \cdot \text{HX}$



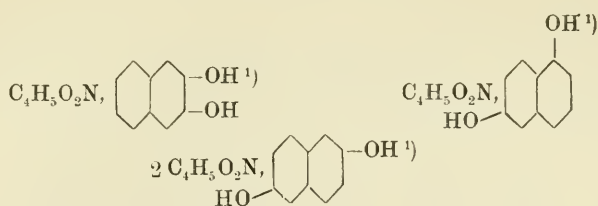
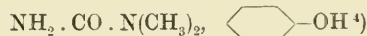
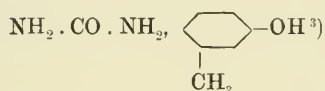
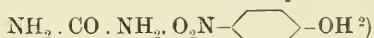
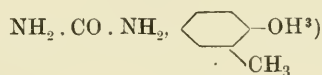
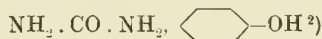
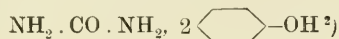
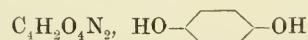
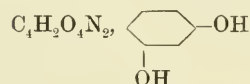
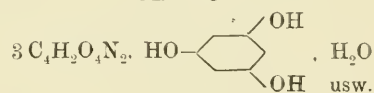
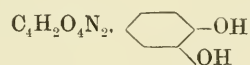
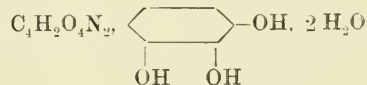
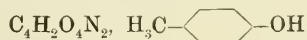
Die bisher bekannten Phenolverbindungen <sup>11)</sup> einfacherer Säureamide leiten sich vom Azetamid, Benzamid, Sukzinimid und vom Harnstoff und seinen Derivaten (z. B. vom Alloxan) ab:

<sup>1)</sup> Nach R. Kremann verbindet sich Harnstoff nicht mit Benzoesäure und Zimtsäure. <sup>2)</sup> S. English u. W. Turner, Soc. 107, 776 [1915]. <sup>3)</sup> R. Kremann u. Mitarbeiter, M. 43, 341 [1922]. <sup>4)</sup> G. Wyrouboff, Z. Kr. 27, 635 [1897]; C. 1897, I, 1151. <sup>5)</sup> R. Kremann u. A. Auer, M. 39, 441 [1918]. <sup>6)</sup> R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner, M. 46, 200 [1925]. <sup>7)</sup> C. Matignon, Bull. (3) 11, 575 [1894]. <sup>8)</sup> J. Loschmidt, J. 1865, 376; P. Gaubert, C. r. 145, 380, Anm. [1907]. <sup>9)</sup> J. Loschmidt, J. 1865, 658. <sup>10)</sup> Hlasiwetz, J. pr. (I) 69, 104 [1856]. <sup>11)</sup> Eine Alkoholverbindung ist die folgende:  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2, \text{CH}_3\text{OH}$ ; J. D. Jenkins, C. 1925, I, 2607.

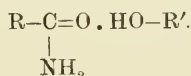


Azetamidverbindungen<sup>1)</sup>:Benzamidverbindungen:Sukzinimidverbindungen<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Naphthol gibt keine Verbindung mit Azetamid und Sukzinimid (Kremann u. Dietrich l. c.). <sup>2)</sup> R. Kremann u. M. Wenzing, M. 38, 479 [1917]; R. Kremann u. A. Auer, M. 39, 441 [1918]. <sup>3)</sup> R. Kremann u. L. Zechner, M. 39, 784 [1918]. <sup>4)</sup> R. Kremann u. Mitarbeiter, M. 43, 186 [1922]. <sup>5)</sup> R. Kremann u. K. Dietrich, M. 44, 152 [1923]. <sup>6)</sup> van Breukeleveen, Beilst. III, Bd. \*II, 432.

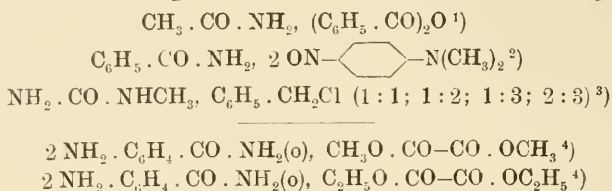
Harnstoffverbindungen:Alloxanverbindungen<sup>5) 6)</sup>:

Da entsprechende Phenolätherverbindungen nicht darstellbar sind, so ist die Konstitution der Säureamid-Phenolverbindungen so aufzufassen, daß der Hydroxylwasserstoff der phenolischen Komponente nebenvalenzartig an den Amidrest des Säureamids, wahrscheinlich an den Carbonylsauerstoff, gebunden ist, entsprechend der Formel:



<sup>1)</sup> R. Kremann u. K. Dietrich, M. 44, 152 [1923]. <sup>2)</sup> H. Eckenroth, J. 1886, 548; R. Kremann u. O. Rodinis, M. 27, 138 [1906]. <sup>3)</sup> R. Kremann, M. 28, 1134 [1907]. <sup>4)</sup> R. Kremann, M. 31, 843 [1910]. <sup>5)</sup> Alloxantin gehört nach A. Hantzsch nicht zu den Molekülverbindungen des Alloxans; es ist pinakonartig konstituiert (B. 54, 1267 [1921]). <sup>6)</sup> C. F. Böhringer u. Söhne, D.R.P. 107 720, C. 1900, I, 1113; 1900, II, 795, 1091.

Eine isolierte Stellung nehmen die Säureamidverbindungen:

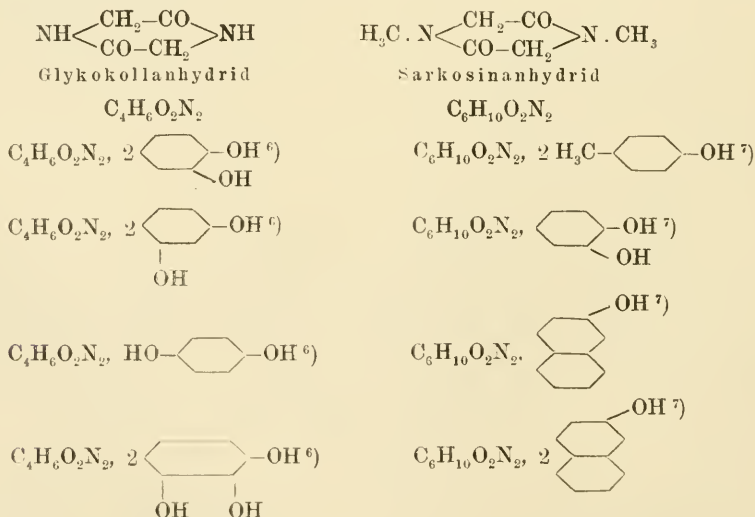


ein. Die Vereinigung von Azetamid mit Benzoesäureanhydrid ist die „Vorverbindung“ bei der Entstehung von Azetonitril aus den beiden Komponenten.

### 1. Zur Theorie des Gerbens und Färbens.

Von K. Freudenberg (1921)<sup>5)</sup> ist zum ersten Male darauf hingewiesen worden, daß das Gerben der Haut mit phenolischen Gerbstoffen primär eine koordinative Absättigung der säureamidartigen Gruppierungen der Eiweißkörper der Haut darstellt.

Diese Auffassung steht in bester Uebereinstimmung mit der Tatsache, daß sich die Säureamide ganz allgemein mit Phenolen zu charakteristischen Molekülverbindungen vereinigen. Die weiter oben angeführten Verbindungen dieser Art wollen wir hier durch die Phenolverbindungen des Glykokollanhydrids und des Sarkosinanhydrids, zweier zyklischer Säureamide, welche die charakteristischen Säureamidbindungen der Eiweißkörper enthalten, ergänzen:



<sup>1)</sup> R. Kremann, O. Mauermann u. V. Oswald, M. **43**, 335 [1922].

<sup>2)</sup> R. Kremann u. O. Wlk, M. **40**, 62 [1919]. <sup>3)</sup> A. Wroczynski u. Ph. Guye,

J. chim. et. phys. **8**, 569 [1910]. <sup>4)</sup> E. Knape, J. pr. [2] **43**, 230 [1891]. <sup>5)</sup> K. Freu-

denberg, Collegium. **1921**, 353. <sup>6)</sup> G. Powarnin u. P. Tichomirow, C. **1923**,

III, 857. <sup>7)</sup> P. Pfeiffer u. Liu Wang, noch nicht veröffentlicht.

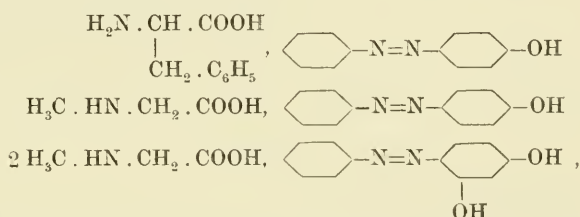
Eine weitere Fortführung dieser Versuche wäre von großem Interesse.

Zur Prüfung der Frage, ob das Anfärben der Wolle und Seide mit basischen und sauren Farbstoffen ein echt chemischer Vorgang ist oder aber auf einer unspezifischen Adsorption des Farbstoffs an der Faseroberfläche beruht, haben P. Pfeiffer und O. Angern<sup>1)</sup> eine Reihe von Modellversuchen ausgeführt, die sie zu dem Schluß führen, daß der Färbeprozess auf die Entstehung von Molekülverbindungen zwischen Faser und Farbstoff zurückzuführen ist. Nach ihrer Ansicht sind es vor allem die in der Oberfläche der Fasersubstanz vorhandenen Aminogruppen, Karboxylgruppen und säureamidartigen Gruppierungen, welche die Farbstoffmoleküle binden.

Als Fasermodelle benutzten sie von Aminosäuren: Phenylalanin und Sarkosin, von Säureamiden: Sarkosinanhydrid; für die Wahl des letzteren war entscheidend, daß es als ringgeschlossenes Dipeptid ein Säureamid ohne störende Nebengruppen ist (im Gegensatz zu den offenen Dipeptiden), angenehme Löslichkeitseigenschaften besitzt und wahrscheinlich enge Beziehungen zu den Eiweißkörpern aufweist, die ja nach neueren Untersuchungen Dioxypiperazinringe enthalten.

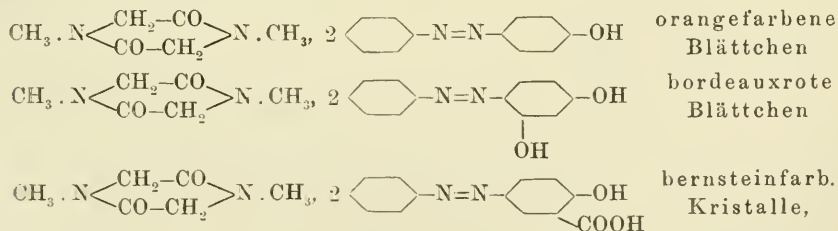
Von Farbstoffen wurden einfache Verbindungen der Azoreihe gewählt, die ja besonders übersichtliche Konstitutionsverhältnisse zeigen<sup>2)</sup>.

Es gelang nun die folgenden Verbindungen zwischen Oxyazokörpern und Aminosäuren darzustellen:



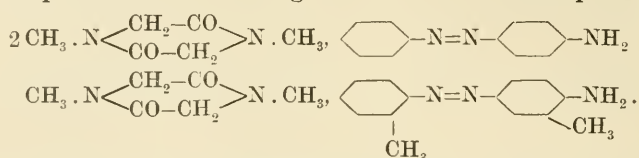
die wohl als salzartige Vereinigungen der Komponenten aufzufassen sind.

Besonders schöne Molekülverbindungen geben die Oxyazokörper mit Sarkosinanhydrid:

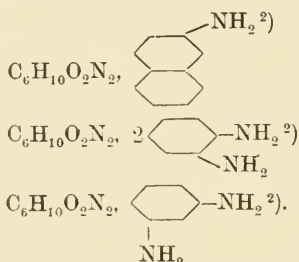


<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. O. Angern, Z. Ang. 39, 253 [1926]; siehe auch P. Pfeiffer u. Fr. Wittka, Ch. Ztg. 40, 357 [1916]. <sup>2)</sup> Nach neueren Untersuchungen von P. Pfeiffer u. Liu Wang (noch nicht veröffentlicht) geben auch die Farbstoffe der Keton- und Chinonreihe Molekülverbindungen mit Sarkosinanhydrid.

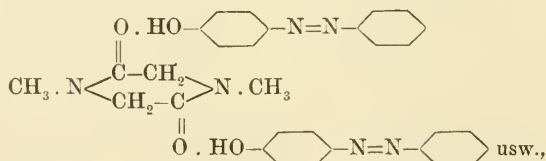
denen sich entsprechende Verbindungen basischer Azokörper anschließen:



Für die Frage nach der Konstitution dieser Farbstoffverbindungen ist es von Wichtigkeit, daß sich auch einfache Phenole und Amine ohne chromophore Gruppen an Sarkosinanhydrid anlagern, wie die folgenden Beispiele für Amine<sup>1)</sup> zeigen (die entsprechenden Phenolverbindungen siehe weiter oben):



Da sich nun weder Azobenzol selbst, noch der Methyläther des p-Oxyazobenzols, noch p-Dimethylaminoazobenzol mit Sarkosinanhydrid vereinigen, so kommen der Azorest  $\text{N}=\text{N}$ , wie auch der Hydroxylsauerstoff und der Aminstickstoff für die gegenseitige Bindung der Komponenten nicht in Betracht, so daß der Hydroxyl- bzw. Aminwasserstoff maßgebend sein muß. Wir erhalten so für unsere Farbstoffverbindungen die folgenden Konstitutionsformeln:



falls wir noch die an sich plausible Voraussetzung machen, daß sich der Hydroxyl- bzw. Aminwasserstoff an den Karbonylsauerstoff des Sarkosinanhydrids anlagert.

Diese Modellversuche zeigen jedenfalls, daß die Aminosäuren und vor allem die Säureamide basische und saure Azofarbstoffe zu wohlcharakterisierten Molekülverbindungen zu binden vermögen, so daß nicht daran zu zweifeln ist, daß beim Anfärben von Wolle und Seide chemische Kräfte zum mindesten stark beteiligt sind. Darüber hinaus zeigen diese Versuche die große Bedeutung, die der Hydroxyl- und Aminogruppe für die Farbstoffnatur eines farbigen Körpers zukommt.

<sup>1)</sup> Dibenzyl- $\beta$ -naphtylamin gibt im Gegensatz zum  $\beta$ -Naphtylamin keine Verbindung mit Sarkosinanhydrid. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. Liu Wang, noch nicht veröffentlicht.



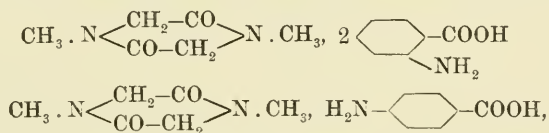
## 2. Zur Theorie der Eiweißkörper.

Gegenüber den klassischen Anschauungen von E. Fischer ist in neuerer Zeit mehr und mehr die Meinung vertreten worden, daß die Eiweißsubstanzen nicht ein extrem hohes Molekulargewicht besitzen, daß sich ihr Aufbau vielmehr so vollzieht, daß relativ kleine Einzelmoleküle gleicher oder verschiedener Art durch Nebenvalenzkräfte (Restaffinitäten) zu größeren Molekularverbänden miteinander verknüpft sind<sup>1)</sup>.

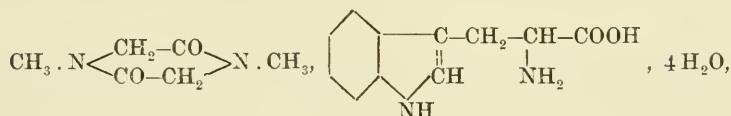
Ist diese Ansicht richtig, so muß sich nachweisen lassen, daß die Bausteine der Eiweißkörper: die Aminosäuren, Polypeptide und Dioxopiperazine charakteristische Restaffinitäten besitzen, durch die sie sich zu Molekülverbindungen miteinander vereinigen lassen.

Das trifft nun nach den Untersuchungen von P. Pfeiffer und O. Angern<sup>2)</sup> in gewissen Fällen wirklich zu.

Sarkosinanhydrid vermag sich nicht nur mit aromatischen Aminosäuren (die ja als Eiweißbausteine nicht in Betracht kommen) zu vereinigen<sup>3)</sup>:

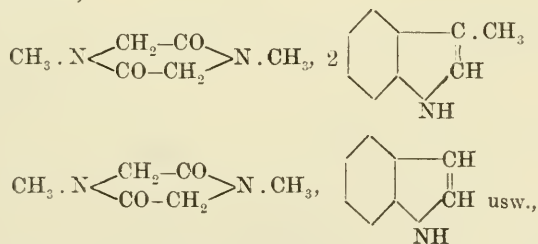


das Anhydrid gibt vor allem auch eine gut charakterisierte Verbindung mit dem wichtigen Eiweißbaustein Tryptophan:



die in farblosen, zu Drusen und Sternen angeordneten Prismen kristallisiert.

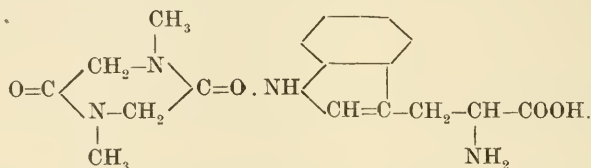
Da sich rein aliphatische Aminosäuren nicht mit Sarkosinanhydrid verbinden, wohl aber einfache Indolderivate, insofern sie am Stickstoff nicht methyliert sind<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> Literatur siehe z. B. bei P. Pfeiffer u. O. Angern, H. 143, 265 [1925].

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. O. Angern, H. 143, 265 [1925]. <sup>3)</sup> Entsprechende Verbindungen des Glykokollanhydrids mit Salizylsäure und Anthranilsäure sind ebenfalls bekannt (P. Pfeiffer u. O. Angern l. c.). <sup>4)</sup> P. Pfeiffer u. O. Angern, noch nicht veröffentlicht.

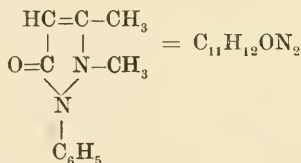
so erfolgt in der Tryptophanverbindung die gegenseitige Bindung der Komponenten durch den Indolrest, insbesondere durch den Wasserstoff der NH-Gruppe, entsprechend der Formel:



Die Existenz dieser Molekülverbindung zeigt uns, daß beim Aufbau der Eiweißkörper Nebenvalenzabsättigungen eine Rolle spielen müssen.

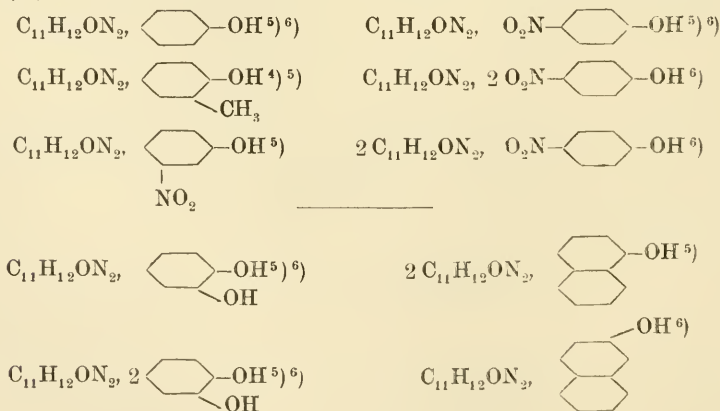
### 3. Arzneimittelkombinationen<sup>1)</sup>.

Von pharmakologisch wirksamen Substanzen, die zu den Säureamiden gehören, ist auf sein Additionsvermögen hin besonders gut das Antipyrin:

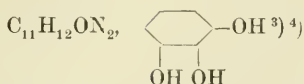
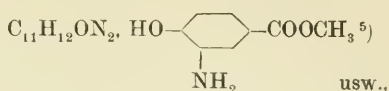
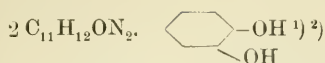


untersucht worden.

So kennen wir zahlreiche Vereinigungen des Antipyrins mit Phenolen<sup>2) 3)</sup>:

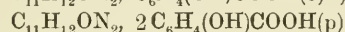
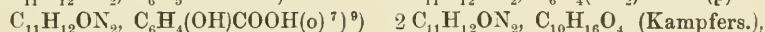
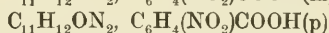
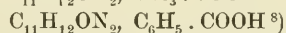
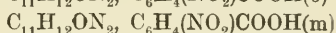
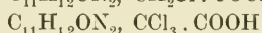
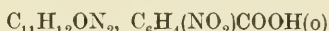


<sup>1)</sup> „Migränin“ ist nach R. Kremann u. E. Janetzky, M. 44, 49 [1923], ein Gemisch von Koffein und Antipyrin, neben geringen Mengen von zitronensaurem Antipyrin! <sup>2)</sup> A. Regenbogen (l.c.) beschreibt entsprechende Verbindungen des 1-Methyl-3-phenylpyrazolons. <sup>3)</sup> Es existieren auch Antipyrinverbindungen mit Resorzin, Hydrochinon und Phlorogluzin. <sup>4)</sup> G. Patein u. E. Dufau, Beilst. III, Bd. IV, 510. <sup>5)</sup> Aaltje Regenbogen, C. 1918, II, 624. <sup>6)</sup> R. Kremann u. O. Haas, M. 40, 163 [1919].

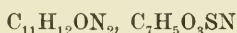


von denen die Kombination mit Phenol die pharmazeutische Bezeichnung „Phenopyrin“, die mit Aminooxybenzoesäuremethylester die Bezeichnung „Antipyrin-Orthoform neu“ erhalten hat.

Auch entsprechende Säureverbindungen sind bekannt<sup>6)</sup>:

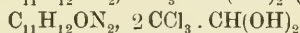


denen wir noch die Verbindung des Antipyrins mit Saccharin<sup>6)</sup>:



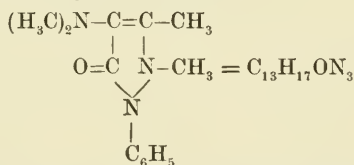
anschließen wollen. Hingewiesen sei besonders auf die Salizylsäureverbindung, das Salipyrim.

Mit Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Estern verschiedenster Art wurden bisher keine Additionsprodukte erhalten. Eine Ausnahme bildet das Chloralhydrat, welches die Verbindungen<sup>6)</sup> <sup>10)</sup>:

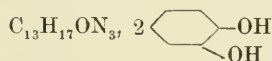
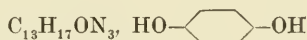
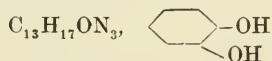


gibt.

Dem Antipyrin stellt sich in seiner Additionsfähigkeit ganz sein Dimethylaminoderivat, das Pyramidon:



an die Seite. Auch von ihm leiten sich eine Reihe von Phenol- und Säureverbindungen ab<sup>6)</sup>:



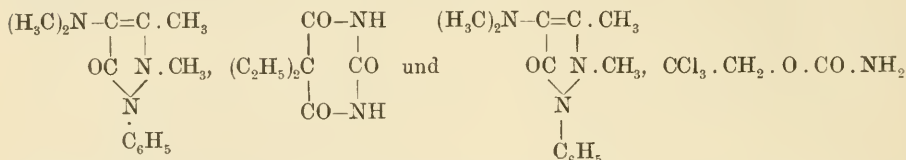
Fußnoten <sup>1)</sup> <sup>2)</sup> <sup>3)</sup> <sup>4)</sup> siehe die Fußnoten <sup>4)</sup> <sup>6)</sup> <sup>3)</sup> <sup>5)</sup> der gegenüberstehenden Seite.

<sup>5)</sup> A. Einhorn u. E. Ruppert, A. 325, 318 [1902]. <sup>6)</sup> Aaltje Regenbogen, C. 1918, II, 625. <sup>7)</sup> R. Kreman u. O. Haas, M. 40, 163 [1919]. <sup>8)</sup> R. Kreman u. H. Marktl, M. 41, 1 [1920]. <sup>9)</sup> G. Patein u. E. Dufau, Bl. [3] 15, 847 [1896].

<sup>10)</sup> A. Béhal u. E. Choay, A. ch. (6) 27, 330, 337 [1892].



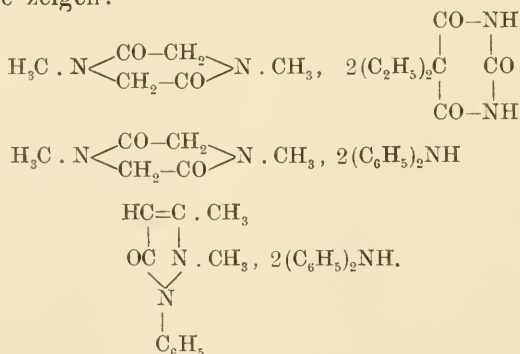
Vor allem aber kennen wir pharmakologisch wertvolle Verbindungen des Pyramidons mit Veronal<sup>1)</sup> und Voluntal<sup>2)</sup>, denen die Formeln:



zukommen<sup>3)</sup>; die erstere ist ein Bestandteil des Veramons, welches Pyramidon und Veronal im Molekularverhältnis 2 : 1 enthält, die letztere führt den Namen Kompral.

Die Konstitution dieser Verbindungen ist wahrscheinlich derart, daß sich Veronal und Voluntal mit ihren NH- bzw. NH<sub>2</sub>-Wasserstoffatomen an den Carbonylsauerstoff der Pyramidonkomponente binden. Ersetzen wir nämlich im Veronal und Voluntal diese Wasserstoffatome durch Alkylreste, so hört die Additionsfähigkeit auf; im Pyramidon können wir die Dimethylaminogruppe durch die Azetylaminogruppe ersetzen oder auch ganz entfernen, also zum Antipyrin übergehen, ohne die Anlagerungstendenz zu zerstören.

Ersetzen wir das tertiäre Säureamid Pyramidon (bzw. Antipyrin) durch das tertiäre Amid Sarkosinanhydrid und die NH-Verbindung Veronal durch die NH-Verbindung Diphenylamin, so lassen sich wiederum charakteristische Molekülverbindungen darstellen, wie die folgenden Beispiele zeigen:



<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, H. 146, 98 [1925]; P. Pfeiffer u. O. Angern, H. 154, 276 [1926]. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. O. Angern, Pharm. Ztg. 1926, Nr. 19.

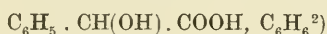
<sup>3)</sup> Es gibt noch mehrere derartige Verbindungen, die in den Arzneischatz eingeführt worden sind (z. B. Trigemin u. Allional-Roche; Zusammenstellung siehe H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, Arch. Pharm. 1925, Seite 5).

c) Verbindungen der Karbonsäuren <sup>1)</sup>.

Auf die Verbindungen der Karbonsäuren untereinander sind wir schon in anderem Zusammenhang auf S. 121 eingegangen. Dort ist auch auf die Bedeutung dieser Molekülverbindungen für das Verständnis der Assoziation der Karbonsäuren und für die Theorie der Razemate und der Choleinsäuren eingegangen worden.

Hier interessieren uns besonders die Vereinigungen der Karbonsäuren mit aromatischen Aminen und mit Phenolen.

Als Kohlenwasserstoffverbindung einer Karbonsäure sei hier die Verbindung:

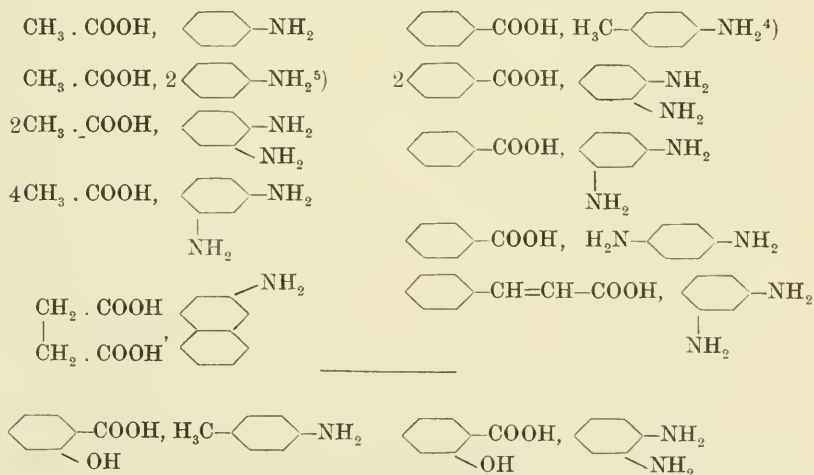


erwähnt.

Die Vereinigungen der Karbonsäuren mit aliphatischen Aminen sind typische, heteropolar gebaute Ammoniumsalze, die für die Chemie der Molekülverbindungen kein besonderes Interesse bieten. Anders aber liegen die Verhältnisse bei den Vereinigungen der Karbonsäuren mit aromatischen Aminen, deren Existenz Kremann <sup>3)</sup> durch Aufnahme von Erstarrungsdiagrammen sicher nachgewiesen hat.

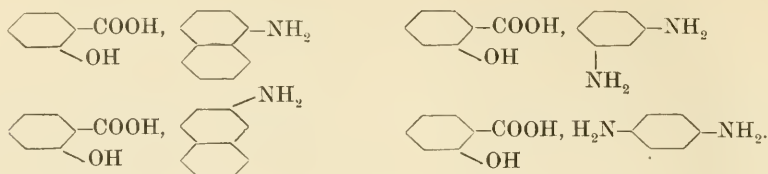
Sie bilden wohl einen Uebergang zwischen den rein heteropolaren salzartigen Molekülverbindungen und den Molekülverbindungen mehr homöopolarer Natur.

Die wichtigsten seien hier aufgezählt:



<sup>1)</sup> Vereinigungen von Perylumsalzen mit Ameisensäure siehe bei J. S. Buck u. J. M. Heilbron, C. 1923, I, 196; Vereinigungen von Diazoniumsalzen mit Essigsäure: A. Hantzsch, B. 31, 2053 [1898]. <sup>2)</sup> C. W. Zahn, C. 1926, I, 1155. <sup>3)</sup> R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner, M. 46, 193 [1925]. <sup>4)</sup> E. Caille, C. r. 148, 1461 [1909]. <sup>5)</sup> E. A. O'Connor, Soc. 119, 400 [1921].

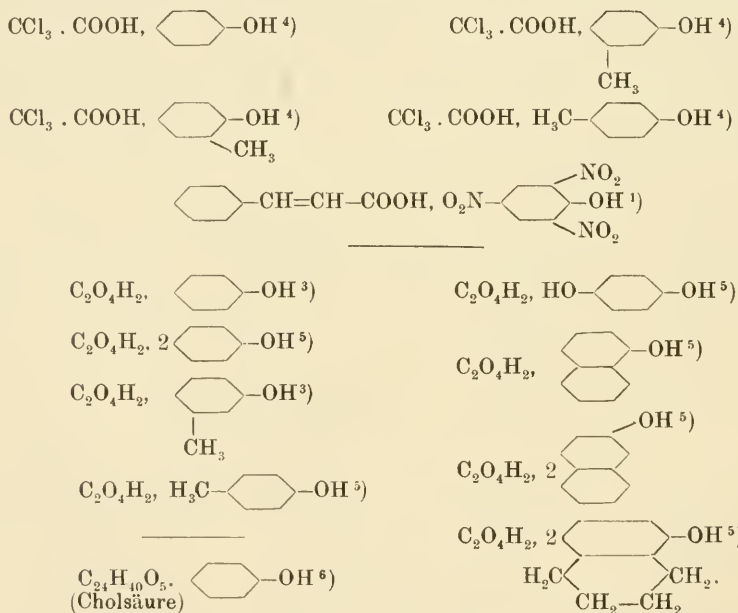




Wie sehr die Fähigkeit der Säuren sich mit aromatischen Aminen zu vereinigen von der speziellen Konstitution der Komponenten abhängt, zeigt z. B. die Tatsache, daß sich nach Kremann Essigsäure nicht mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin und p-Phenylendiamin, wohl aber mit o- und m-Phenylendiamin, Benzoesäure nicht mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin und Anilin, dafür aber mit p-Toluidin vereinigt.

Die Tendenz der Karbonsäuren, Verbindungen mit Phenolen zu geben, ist relativ beschränkt. Kremann<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter teilen eine ganze Reihe von Erstarrungskurven mit, die keine Anzeichen der Existenz solcher Verbindungen erkennen lassen.

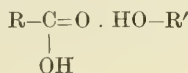
Immerhin gelang es, die folgenden Phenolverbindungen darzustellen<sup>2)</sup>:



Die Vereinigungen der Oxalsäure mit Phenolen werden von Feigl als Vorstufen der Oxalsäureveresterung aufgefaßt.

<sup>1)</sup> R. Kremann, E. Zechner u. H. Drazil, M. 45, 355 [1924]. <sup>2)</sup> Siehe auch W. Smith u. A. Staub, B. 17, 1740 [1884]. <sup>3)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. 45, 908 [1912]. <sup>4)</sup> J. Kendall, Am. Soc. 38, 1313, 1315 [1916]. <sup>5)</sup> Fr. Feigl u. R. Kobiliansky, B. 58, 1483 [1925]. <sup>6)</sup> P. Latschinow, B. 20, 3278 [1887].

Am einfachsten formulieren wir die Phenol-Säureverbindungen so, daß wir Nebenvaleanzabsättigung zwischen dem Karbonylsauerstoff der Karbonsäure und dem Hydroxylwasserstoff des Phenols annehmen, entsprechend dem Schema:

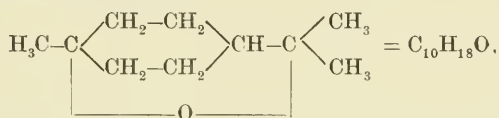


## 5. Molekülverbindungen der Aether, Alkohole und Phenole.

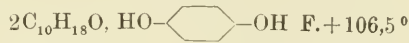
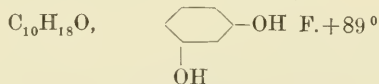
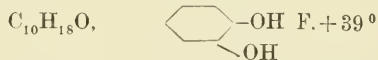
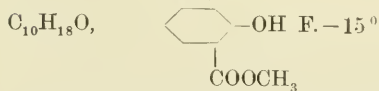
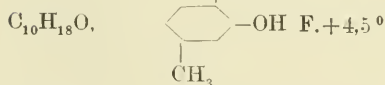
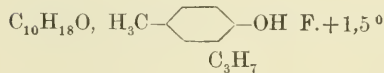
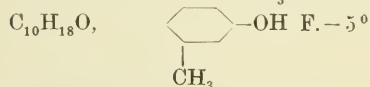
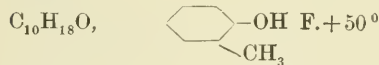
Mit der Besprechung der Molekülverbindungen der Aether, Alkohole und Phenole kommen die Additionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen zum Abschluß.

### a) Verbindungen der Aether<sup>1)</sup>.

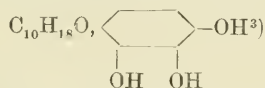
Besonders ausgeprägt ist das Bindevermögen des Zineols, eines zyklischen Aethers der Formel:



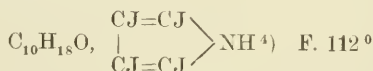
der mit zahlreichen Phenolen gut charakterisierte Molekülverbindungen gibt. Von Bellucci und Grassi<sup>2)</sup> wurden die folgenden durch Aufnahme von Erstarrungsdiagrammen sichergestellt:



ihnen schließen sich noch die Verbindungen:



und

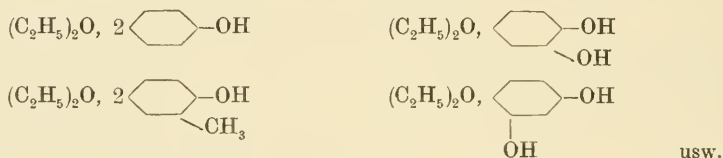


<sup>1)</sup> Ueber Verbindungen des Lävoglukosans mit Benzidin, Tolidin und Dianisidin siehe H. Rheinboldt, Ang. Ch. **39**, 563 [1926]. <sup>2)</sup> J. Bellucci u. L. Grassi, C. **1914**, I, 884; G. **43**, II, 712 [1913]. <sup>3)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 1210 [1902]. <sup>4)</sup> Bertram u. Walbaum, Beilst. III, Bd. \*III, 340.

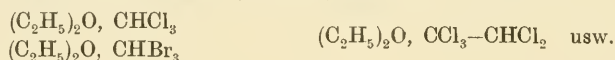
an. o-, m- und p-Nitrophenol, sowie o- und m-Aminophenol, o- und m-Oxybenzoesäure und Salizylsäurephenyl- und -naphtylester werden von Zineol nicht addiert<sup>1)</sup>.

Wahrscheinlich verbindet sich in diesen Molekülverbindungen der Aethersauerstoff des Zineols koordinativ mit dem Hydroxylwasserstoff der Phenole.

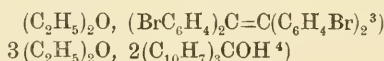
Kristallisierte Phenolverbindungen offener Aether sind bisher noch nicht bekannt geworden, wohl aber wissen wir durch die Untersuchungen von Weißenberger, daß in den flüssigen Mischungen des gewöhnlichen Aethers mit ein- und mehrwertigen Phenolen Molekülverbindungen enthalten sind, denen folgende Formeln zukommen:



Chloroform, Bromoform und Pentachloräthan (nicht aber Tetrachlorkohlenstoff) vermögen sich ebenfalls an Aether anzulagern. Weißenberger<sup>2)</sup> zeigt auf Grund seiner Messungen, daß in den betreffenden Mischungen Molekülverbindungen folgender Art enthalten sind:

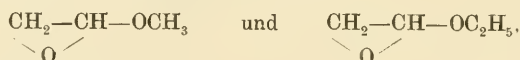


Eine isolierte Stellung nehmen die kristallisierten Verbindungen:

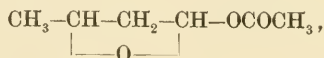


ein.

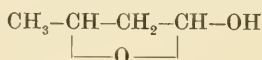
Auf die Wirkung der Restaffinität des zyklisch gebundenen Sauerstoffatoms müssen wir nach Bergmann<sup>5)</sup> die große Assoziationstendenz der Zykoazetale des Glykolaldehyds:



des Azetylzykloaldols:



des Aldols selbst (welches sich in der Zykoform polymerisiert):



<sup>1)</sup> J. Bellucci u. L. Grassi, C. 1914, I, 884; G. 43, II, 712 [1913].

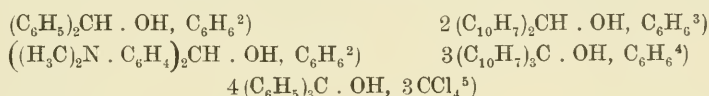
<sup>2)</sup> Siehe z. B. G. Weißenberger, Fr. Schuster u. J. Lielacher, M. 46, 295, 301 [1925]. <sup>3)</sup> J. F. Norris, C. 1916, I, 1030. <sup>4)</sup> J. Schmidlin u. P. Marsini, B. 42, 2393 [1909]. <sup>5)</sup> M. Bergmann u. E. Kann, A. 438, 278 [1924].

und mancher verwandter Substanzen zurückführen. All diese Verbindungen gehen leicht in dimolekulare Systeme über, die durch höhere Temperatur wieder entpolymerisiert werden.

Die Assoziationstendenz zyklischer Aether ist stark ausgeprägt bei der 1,2- und 1,3-Sauerstoffbrücke, aber nicht mehr deutlich vorhanden bei der 1,4- und 1,5-Brücke; durch eine benachbarte Sauerstoffgruppe wird sie gesteigert.

### b) Molekülverbindungen der Alkohole <sup>1)</sup>.

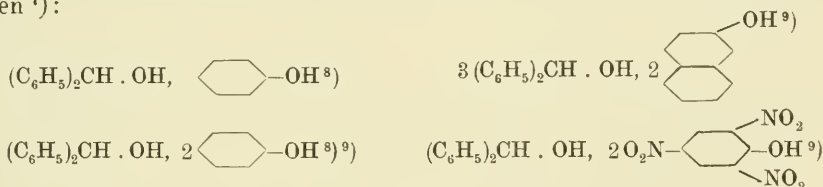
Von Verbindungen alkoholischer Substanzen mit Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten habe ich in der Literatur nur die Benzol- und Tetrachlorkohlenstoff-Additionsprodukte:



auffinden können.

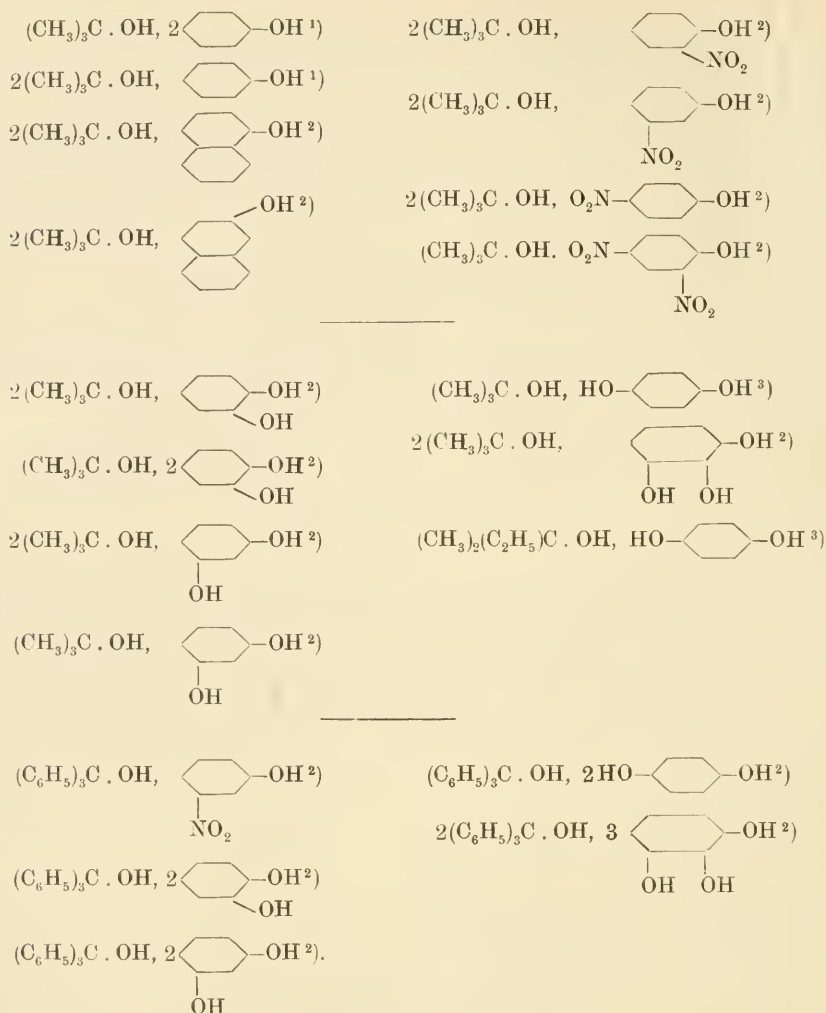
Um so zahlreicher sind die Vereinigungen der Alkohole mit Phenolen, deren Existenz vor allem von Kremann und seinen Mitarbeitern mit Hilfe der Erstarrungsmethode nachgewiesen worden ist.

Zwar kennen wir noch keine kristallisierten Verbindungen primärer Alkohole mit Phenolen <sup>6)</sup>, auch ist die Additionsfähigkeit sekundärer Alkohole nur wenig ausgeprägt, bekannt sind nur die folgenden Verbindungen <sup>7)</sup>:



Dafür aber muß, wie die folgende Uebersicht zeigt, die Tendenz Phenole zu addieren direkt als Charakteristikum tertiärer Alkohole betrachtet werden:

<sup>1)</sup> Verbindung von Cholsäure mit Allylalkohol: F. Mylius, B. **19**, 373 [1886]; von Fukoxanthin (aus Braunalgen) mit Methylalkohol: R. Willstätter u. H. J. Page, A. **404**, 261 [1914]; von Hämin mit Amylalkohol: W. Küster, B. **27**, 572 [1894]. <sup>2)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. **45**, 899 [1912]. <sup>3)</sup> A. Tschitschibabin u. O. Magidson, C. **1915**, I, 1123. <sup>4)</sup> J. Schmidlin u. P. Marsini, B. **42**, 2393 [1909]. <sup>5)</sup> J. F. Norris, C. **1916**, I, 1030. <sup>6)</sup> Wohl aber sind nach Weißenberger (l. c.) solche Verbindungen in den flüssigen Mischungen von primären Alkoholen und Phenolen enthalten. <sup>7)</sup> Die mehrwertigen Phenole, die 3 Mononitrophenole und das o-, p-Dinitro-phenol vereinigen sich nicht mit Benzhydrol. <sup>8)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. **45**, 899 [1912]. <sup>9)</sup> R. Kremann u. H. Drazil, M. **45**, 348 [1924].

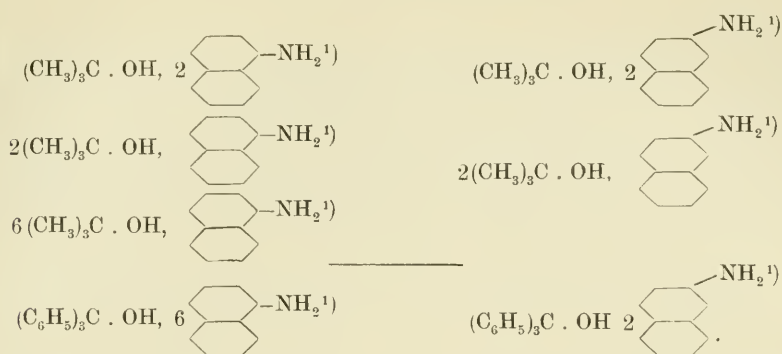


Von den beiden wichtigsten tertiären Alkoholen, dem Trimethyl- und dem Triphenylkarbinol, hat der letztere die geringere Affinität zu den Phenolen; er vereinigt sich im Gegensatz zum Trimethylkarbinol nicht mit Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, o- und p-Nitrophenol und o-, p-Dinitrophenol; gegen Naphtalin und nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe sind beide Alkohole indifferent.

Daß die tertiären Alkohole auch Amine anzulagern vermögen, zeigen die folgenden Verbindungen:

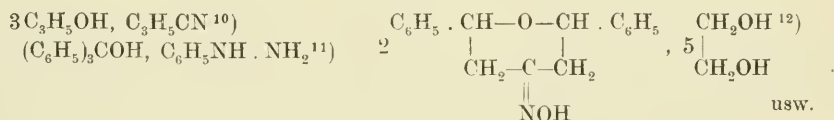
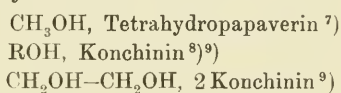
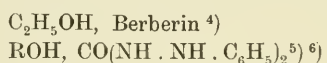
<sup>1)</sup> E. Paterno u. C. Montemartini, G. **24**, II, 208 [1894]. <sup>2)</sup> R. Kre-  
mann u. O. Wlk. M. **40**, 205 [1919]; M. **43**, 231 [1922]. <sup>3)</sup> A. Baeyer u.  
V. Villiger, B. **35**, 1211 [1902].





Gegen p-Toluidin und m- und p-Phenylendiamin sind die tertiären Alkohole indifferent<sup>1) 2)</sup>. Der sekundäre Alkohol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  gibt überhaupt keine Verbindungen mit Aminen, selbst nicht mit den beiden Naphthylaminen<sup>3)</sup>.

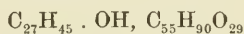
Die übrigen Vereinigungen der Alkohole mit stickstoffhaltigen Verbindungen, von denen im folgenden einige charakteristische Typen aufgezählt seien, lassen sich noch nicht systematisch ordnen.



Einen ganz besonderen Charakter zeigt der physiologisch so wichtige sekundäre Alkohol Cholesterin:



Er lagert die verschiedensten Stoffe an, wie Alkohol, Essigester, Ameisensäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Oxalsäure usw.<sup>13)</sup>; vor allem aber gibt er sehr beständige Additionsprodukte mit den Saponinen, von denen hier die Verbindung mit Digitonin<sup>14)</sup>:



erwähnt sei; sie dient zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins.

<sup>1)</sup> R. Kremann u. O. Wlk, M. 40, 212, 237 [1919]. <sup>2)</sup> R. Kremann, H. Hohl u. R. Müller, M. 42, 199 [1921]. <sup>3)</sup> R. Kremann u. H. Drazil, M. 45, 348 [1924]. <sup>4)</sup> Beilst. III, Bd. III, 800. <sup>5)</sup>  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$  usw. <sup>6)</sup> Beilst. III, Bd. \*IV, 429. <sup>7)</sup> G. Goldschmiedt, M. 19, 326 [1898]. <sup>8)</sup>  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_5$ . <sup>9)</sup> F. Mylius, B. 19, 1774 [1886]. <sup>10)</sup> A. Rinne u. B. Tollens, J. 1870, 450. <sup>11)</sup> A. Tschitschibabin, B. 35, 4008 [1902]. <sup>12)</sup> Beilst. III, Bd. \*III, 543. <sup>13)</sup> Vgl. Abderhalden, Bd. III, 273. <sup>14)</sup> A. Windaus, B. 42, 240 [1909].

Auch das Digitonin selbst, ein kompliziert gebautes Glukosid der Formel  $C_{55}H_{90}O_{29}$ , dessen Konstitution noch nicht völlig enträtselt ist, ist nach Windaus ein äußerst reaktionsfähiger Stoff<sup>1)</sup>; es vermag vor allem Alkohole (nicht nur Cholesterin!), Phenole und Thiophenole anzulagern. Die Additionsverbindungen enthalten stets auf ein Molekül Digitonin ein Molekül Alkohol bzw. Phenol, und außerdem noch eine von Fall zu Fall wechselnde Menge Wasser (sie werden mit einer wäßrigen Lösung von Digitonin hergestellt). Die Beständigkeit der einzelnen Verbindungen ist sehr verschieden. Sehr fest gebunden sind ungesättigte hydroaromatische Alkohole ( $\alpha$ -Terpineol), dann folgen aromatische Alkohole (Phenyläthylalkohol, ac-Tetrahydronaphtol), weiterhin gesättigte Alkohole der Fettreihe (Amylalkohol, Oktylalkohol); noch lockerer haften  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, p-Bromphenol, Thiophenol. Am unbeständigsten sind die Komplexverbindungen mit Isosafrol und Benzylmethylketon.

Mit Hilfe solcher Molekülverbindungen lassen sich inaktive Alkohole in ihre aktiven Komponenten zerlegen, da den Digitoninverbindungen der Antipodenformen verschiedene Löslichkeit zukommt<sup>2)</sup>. Eine solche Spaltung ist z. B. beim d,l- $\alpha$ -Terpineol mit sehr gutem Erfolg ausgeführt worden.

### c) Molekülverbindungen der Phenole.

Ueber die Vereinigungen der Phenole mit Aldehyden, Ketonen (inkl. Chinonen), Karbonsäuren und ihren Derivaten, Alkoholen und Aethern ist schon in den vorhergehenden Abschnitten berichtet worden.

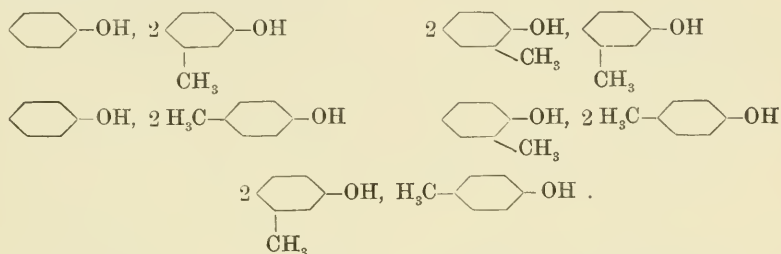
Verbindungen der Phenole mit Kohlenwasserstoffen scheinen nicht zu existieren. Wenigstens geht aus den Kremannschen Erstarrungsdiagrammen<sup>3)</sup> hervor, daß sich Diphenylmethan nicht mit Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, o-, m-, p-Dioxybenzol, m-, p-Nitrophenol und Pikrinsäure, Triphenylmethan nicht mit Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, o-, m-, p-Dioxybenzol, Pyrogallol, o-, m-, p-Nitrophenol, o-, p-Dinitrophenol und Pikrinsäure vereinigt<sup>4)</sup>.

Auch mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen geben die Phenole keine kristallisierten Verbindungen. Wohl aber sind in den flüssigen Mischungen der Phenole mit Chloroform nach Weißenberger<sup>5)</sup> Molekülverbin-

<sup>1)</sup> A. Windaus u. R. Weinhold, H. 126, 299 [1923]. <sup>2)</sup> A. Windaus. F. Klänhardt u. R. Weinhold, H. 126, 308 [1923]. <sup>3)</sup> R. Kremann u. J. Fritsch, M. 41, 631 [1920]; R. Kremann, F. Odelga u. O. Zawodsky, M. 42, 117 [1921]. <sup>4)</sup> Nach Kuriloff existiert keine Verbindung zwischen  $\beta$ -Naphtol und Benzol; Ph. Ch. 23, 682 [1897]. <sup>5)</sup> G. Weißenberger, F. Schuster u. R. Henke, M. 46, 47, 56 [1925]; G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer, M. 46, 281, 291 [1925]; G. Weißenberger, F. Schuster u. J. Lielacher, M. 46, 295, 301 [1925].

dungen anzunehmen, in denen auf 2 Moleküle Phenol 1 Molekül Chloroform kommt. Da sich den Phenolen in ihrem Verhalten gegen Chloroform (auch gegen Pentachloräthan) ganz die Phenoläther und die aromatischen Kohlenwasserstoffe anschließen, so lagern sich in den Chloroform-Additionsprodukten die Chloroformmoleküle an die aromatischen, ungesättigten Ringkohlenstoffatome an, für die Chloroform direkt ein Reagens darstellt.

Eine kleine Gruppe von Molekülverbindungen der Phenole bilden die Vereinigungen der Phenole untereinander, von denen bisher die folgenden beschrieben sind <sup>1)</sup>:



Sie vermitteln den Anschluß der assoziierten Phenolformen an die organischen Molekülverbindungen und zeigen so, daß die sog. Assoziationskräfte ihrem Wesen nach identisch mit den Nebenvalenzkräften sind.

Fast unübersehbar groß ist die Schar der Verbindungen der Phenole mit aromatischen Aminen <sup>2)</sup>, von denen hier nur eine kleine Auswahl gegeben werden kann. Wir verdanken ihre systematische Untersuchung und Durcharbeitung Kremann und seinen Mitarbeitern <sup>3)</sup>, die durch Aufnahme zahlreicher Erstarrungsdiagramme genau festgestellt haben, durch welche konstitutionelle Aenderungen im Bau der Komponenten die Bildung der Molekülverbindungen begünstigt bzw. gestört wird.

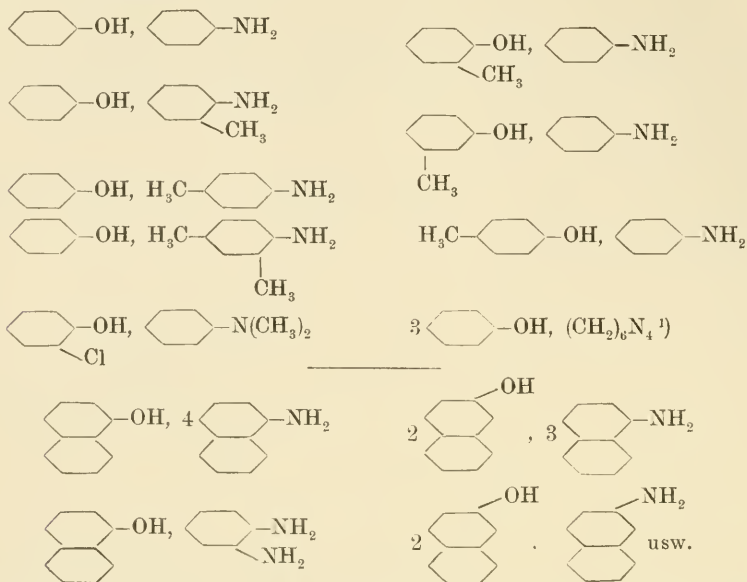
Das allgemeine Konstitutionsschema der Phenol-Aminverbindungen wollen wir durch die Formel:



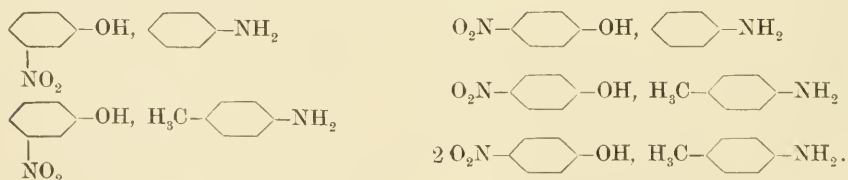
wiedergeben, wobei wir es vorläufig unentschieden lassen müssen, ob sich ein wahrer salzartiger Typus ausbildet oder nicht.

<sup>1)</sup> H. M. Dawson u. Ch. A. Mountford, Soc. **113**, 926 [1918]; C. **1919**, I 928, II 818. <sup>2)</sup> Ueber Vereinigungen aliphatischer Amine mit Phenolen siehe z. B., R. N. Harger, Am. Soc. **46**, 2536, 2540 [1924]. <sup>3)</sup> R. Kremann, M. **25**, 1215 [1904]; M. **27**, 91 [1906]; R. Kremann u. O. Rodinis, M. **27**, 125, 156 [1906]; R. Kremann u. W. Csanyi, M. **37**, 755 [1916]; R. Kremann u. G. Grassner, M. **37**, 723 [1916]; R. Kremann u. Br. Petritschek, M. **38**, 385, 405 [1917]; R. Kremann u. W. Strohschneider, M. **39**, 505 [1918]; R. Kremann u. F. Slovak, M. **41**, 5, 23 [1920]; R. Kremann u. L. Zechner, M. **39**, 783 [1918]; R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky, M. **41**, 499 [1920]; R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer, M. **43**, 163 [1922].

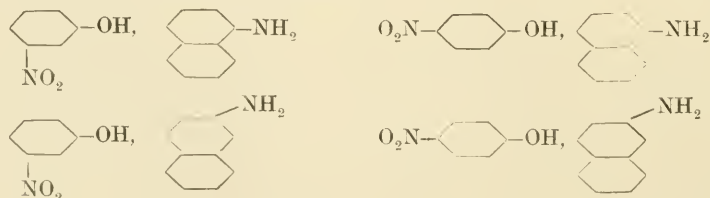
Von den Aminverbindungen einwertiger Phenole seien hier die folgenden aufgezählt:



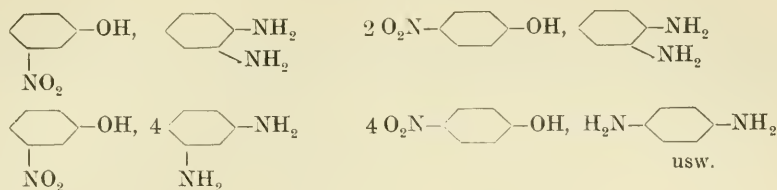
Führen wir in Anilin eine Nitrogruppe ein, so verschwindet die Additionsfähigkeit vollständig; die Nitrierung der Phenole sollte im Gegensatz dazu die Anlagerungstendenz erhöhen. m- und p-Nitrophenol verbinden sich nun zwar mit Anilin und p-Toluidin:



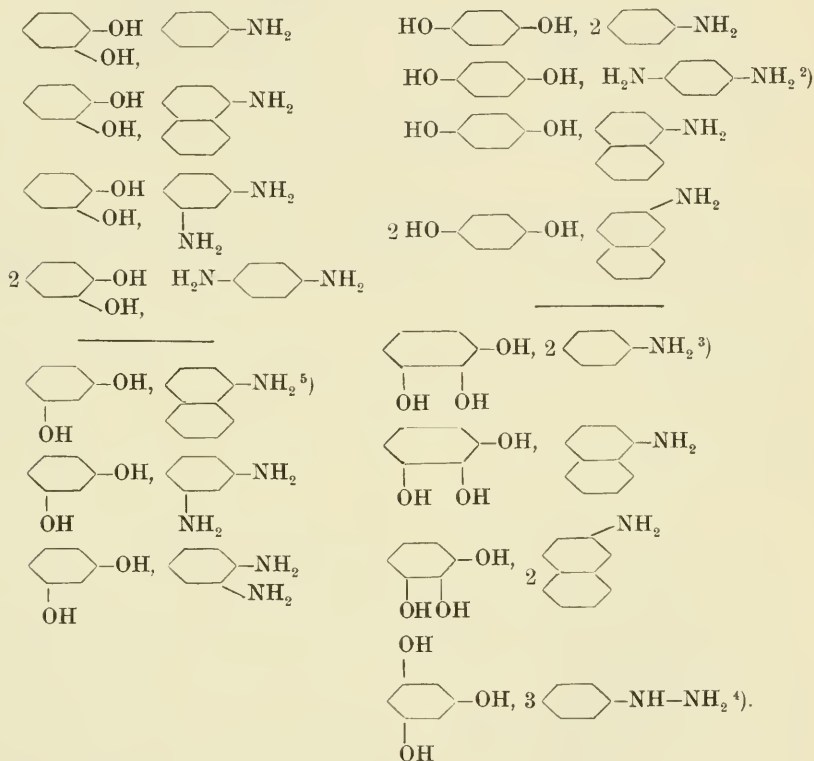
Doch erweist sich gerade das sauerste der Nitrophenole, das o-Nitrophenol, als indifferent gegen Anilin. Auch vereinigt sich o-Nitrophenol nicht mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin und den drei Phenylendiaminen, im Gegensatz zum m- und p-Nitrophenol, von denen sich unter anderem die folgenden Verbindungen ableiten:



<sup>1)</sup> B. Tollens u. H. Moschatos, A. 272, 280 [1891].



Auch von mehrwertigen Phenolen leiten sich, wie die folgenden Beispiele zeigen, zahlreiche Aminverbindungen ab <sup>1)</sup>:



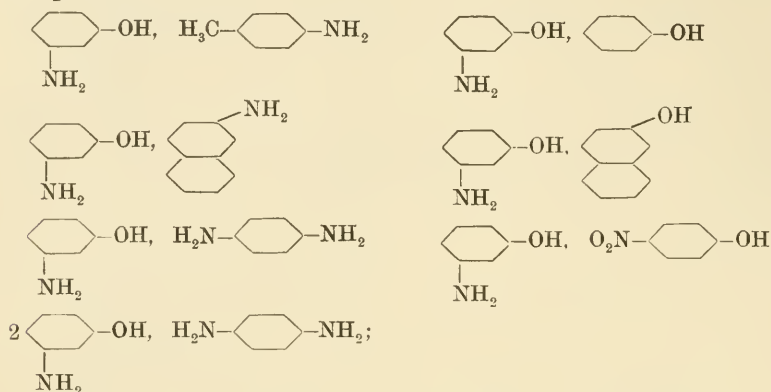
Wir kennen auch solche des 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Dioxynaphtalins; das 1,5-Dioxynaphtalin verhält sich merkwürdigerweise fast indifferent gegen Amine.

Besonders interessant ist das Verhalten des m-Aminophenols, welches, entsprechend seiner Doppelnatur, sowohl mit Aminen wie auch mit Phenolen Molekülverbindungen gibt <sup>6)</sup>:

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Hebebrand, B. 15, 1973 [1882]. <sup>2)</sup> Lumière frères u. Seyewetz, C. 1899, I, 909. <sup>3)</sup> F. Mylius, B. 19, 1003, Anm. [1886]. <sup>4)</sup> A. Baeyer u. E. Kochendörfer, B. 22, 2190 [1889]. <sup>5)</sup> J. Ch. Philip u. S. H. Smith, Soc. 87, 1735 [1905]. <sup>6)</sup> R. Kremann u. H. Hohl, M. 41, 613 [1920]; R. Kremann, E. Lupfer u. O. Zawodsky, M. 41, 499 [1920].



m-Aminophenol vereinigt sich mit den Aminen: p-Toluidin,  $\beta$ -Naphthylamin und p-Phenylendiamin und mit den Phenolen: Phenol,  $\beta$ -Naphthol, p-Nitrophenol:

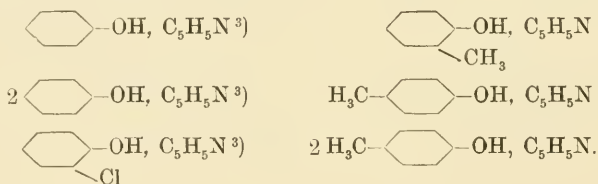


es verbindet sich aber nicht mit Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin und auch nicht mit  $\alpha$ -Naphthol, Brenzkatechin, Resorzin, Pyrogallol, o- und m-Nitrophenol.

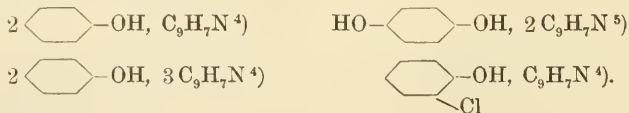
p-Aminophenol vereinigt sich nicht mit Phenol, Resorzin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol.

Schließlich seien noch einige Pyridin-, Chinolin-, Akridin- und Alkaloidverbindungen der Phenole erwähnt<sup>1)</sup>:

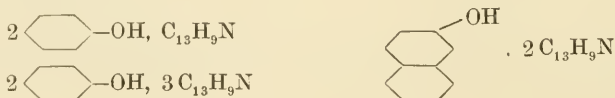
#### Pyridinverbindungen<sup>2)</sup>:



#### Chinolinverbindungen:

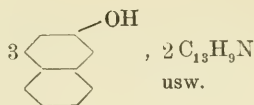
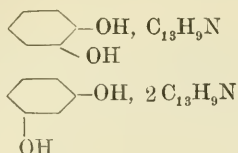
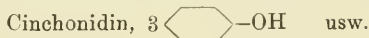
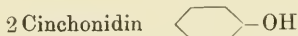
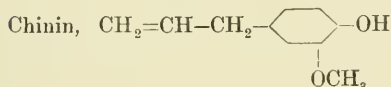
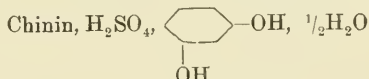
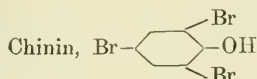
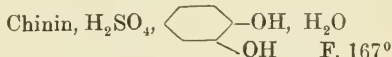


#### Akridinverbindungen<sup>6)</sup>:



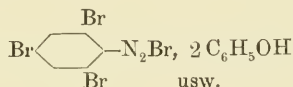
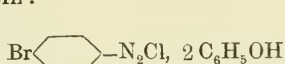
<sup>1)</sup> Auf die Pyridinsalze der Oxyanthrachinone ist schon in anderem Zusammenhang hingewiesen worden. <sup>2)</sup> W. H. Hatcher u. F. W. Skirrow, C. 1918, I, 338.

<sup>3)</sup> A. Bramley, Soc. 109, 474 [1916]; C. 116, II, 474. <sup>4)</sup> A. Bramley, Soc. 109, 172 [1916]. <sup>5)</sup> A. Baeyer u. V. Villiger, B. 35, 1208 [1902]. <sup>6)</sup> R. Kremann u. F. Slovak, M. 41, 5 [1920].

Alkaloidverbindungen<sup>1)</sup>:

Karbazol<sup>2)</sup> vereinigt sich nach Kremann im allgemeinen nicht mit Phenolen; nur mit Pikrinsäure konnte eine Verbindung 1:1 erhalten werden.

Eine isolierte Stellung nehmen die von Hantzsch<sup>3)</sup> beschriebenen Vereinigungen der Phenole mit Diazoniumsalzen ein; es kommen ihnen die Formeln:



zu.

## 6. Molekülverbindungen der Nitrokörper.

Wir haben es bei den Molekülverbindungen der Nitrokörper mit einer recht scharf abgegrenzten Gruppe von Verbindungen zu tun, deren Konstitutionsverhältnisse weitgehend aufgeklärt sind. Ihre große Bedeutung für die allgemeine Theorie der organischen Komplexverbindungen liegt vor allem darin, daß wir hier zum ersten Male auf gut definierte Isomerie- und Tautomerieerscheinungen stoßen, die geeignet sind, unsere Konstitutionsbetrachtungen wesentlich zu stützen.

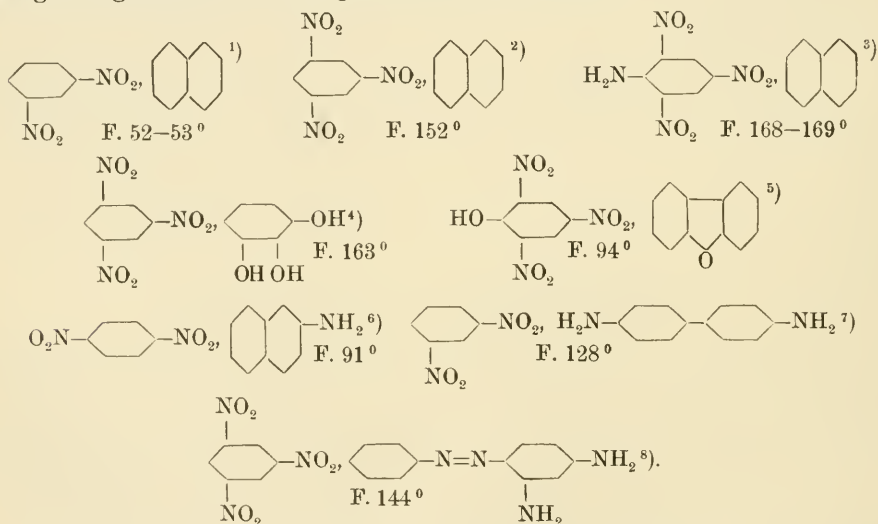
Es soll nun zunächst die allgemeine Theorie der Molekülverbindungen der Nitrokörper erörtert werden; dann wollen wir auf die Theorie der Molekülverbindungen nitrierter Phenole und nitrierter Karbonsäuren eingehen, bei denen wir die erwähnten Komplexisomerien bzw. Komplextautomerien kennen lernen werden. Ein Abschnitt über Farbensetzmäßigkeiten und eine systematische Zusammenstellung der wichtigsten Molekülverbindungen der Nitrokörper bilden den Abschluß des Kapitels.

<sup>1)</sup> Beilst. III. Bd. III, 812, 813, 851. <sup>2)</sup> R. Kremann u. F. Slovak, M. 41, 15 [1920]. <sup>3)</sup> A. Hantzsch, B. 31, 2053 [1898].

## a) Allgemeine Theorie.

Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, vereinigen sich die Nitrokörper der aliphatischen wie aromatischen Reihe mit den verschiedenartigsten organischen Verbindungen zu mehr oder weniger tieffarbigem Additionsprodukten. Besonders gut charakterisiert sind vor allem die Vereinigungen aromatischer Di- und Trinitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen und Phenolen.

Wie eine statistische Uebersicht der bis heute dargestellten, etwa 700 Molekülverbindungen der Nitrokörper zeigt, haben diese in den allermeisten Fällen, ganz unabhängig davon, wieviele Nitrogruppen die nitroide Komponente enthält, auch unabhängig von der Zusammensetzung der benzoiden Komponente, die denkbar einfachste Zusammensetzung  $A_1B_1$ , indem auf 1 Molekül des Nitrokörpers 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs bzw. seiner Derivate kommt. Rund 85 % der Verbindungen, von denen einige wenige aufgezählt seien, entsprechen diesem Typus:



Viel weniger häufig treffen wir das Molekularverhältnis 2 : 1 an. Nur in etwa 12 % der Fälle verbinden sich 2 Moleküle des Nitrokörpers mit 1 Molekül eines Benzolderivats, in nur 1–2 % der Fälle umgekehrt 2 Moleküle des letzteren mit 1 Molekül des ersteren. Wir kennen noch keine einfache Gesetzmäßigkeit, nach der wir Verbindungen des Typus

<sup>1)</sup> P. Hepp, A. **215**, 379 [1882]. <sup>2)</sup> P. Hepp, A. **215**, 377 [1882]. <sup>3)</sup> C. Liebermann u. F. Palm, B. **8**, 378 [1875]. <sup>4)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. **99**, 209; C. **1911**, I, 1124. <sup>5)</sup> G. Goldschmidt u. M. v. Schmidt, M. **2**, 15 [1881]. <sup>6)</sup> R. Kremann u. G. Grasser, M. **37**, 723 [1916]. <sup>7)</sup> P. van Romburgh, Koninkl. Akad. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **19**, 1432; C. **1911**, II, 444. <sup>8)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2078.

$A_2B_1$  bzw.  $A_1B_2$  voraussehen könnten. Betrachtungen hierüber hat Sudborough<sup>1)</sup> angestellt. Kompliziertere Zusammensetzungen, wie 2 : 3, 3 : 1, 3 : 2, 3 : 4 usw., zeigen vor allem folgende elf Verbindungen, die mindestens zum Teil der Nachprüfung bedürfen:

2 $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ ,	3 $(C_6H_5)_2NH$ <sup>2)</sup>	3 $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ , 2 Phenylindol <sup>7)</sup>
3 $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ ,	1 $(C_6H_5)_3CH$ <sup>3)</sup>	3 $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ , 2 o-Kresol <sup>8)</sup>
3 $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ ,	1 $\alpha$ -Dinaphtostilben <sup>4)</sup>	3 $C_6H_4(NO_2)_2(m-)$ , 4 $(C_6H_5)_2NH$ <sup>2)</sup>
3 $C_6H_3(NO_2)_3$ ,	2 Fluoren <sup>5)</sup>	3 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_3$ , 4 $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ <sup>2)</sup>
3 $C_6H_2(OH)(NO)_2(NO_2)$ ,	2 $C_6H_4(CH_3)NH_2$ <sup>6)</sup>	4 $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ , 5 o-Xylenol <sup>8)</sup> .
3 $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ ,	2 Karbazol <sup>7)</sup>	

Trotzdem hiernach die Zusammensetzung der Molekülverbindungen der Nitrokörper recht einförmig und vor allem unabhängig von der Zahl vorhandener Nitrogruppen und der Natur der benzoiden Komponente ist, hat sich doch in neuerer Zeit feststellen lassen, welche Atome bzw. Atomgruppen für die gegenseitige Bindung der Komponenten in Betracht kommen.

Im Jahre 1909 erschien eine Arbeit von A. Werner<sup>9)</sup>, in der die Konstitution der Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen aufgeklärt wurde. Fast zur gleichen Zeit (1908) hat sich auch Ostromisslensky<sup>10)</sup> mit der Lösung des Problems befaßt; er wies vor allem nach, daß Tetranitromethan ein sehr empfindliches Reagens auf Aethylenlücken ist und ein charakteristisches Erkennungsmittel für die Enolstruktur  $-CH=C-$  darstellt. Interessante Farbenregeln, denen die



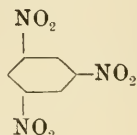
Additionsprodukte der Nitrokörper gehorchen, sind zuerst von Sudborough und Beard<sup>11)</sup> (1910) erörtert worden. Später hat dann P. Pfeiffer<sup>12)</sup> (1917) die Frage nach der Konstitution der Verbindungen der Nitrokörper mit Phenolen und Aminen der Lösung näher gebracht.

Welche Atome bzw. Atomgruppen der Nitrokörper müssen wir nun als maßgebend für die gegenseitige Bindung der Komponenten betrachten?

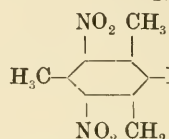
<sup>1)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2077; J. Sudborough, Soc. **109**, 1339 [1916]; C. **1917**, I, 950; siehe auch G. Bruni, Ch. Z. **30**, 568; C. **1906**, II, 610. <sup>2)</sup> M. Giua, G. **45**, 348 [1915]; C. **1916**, I, 556. <sup>3)</sup> G. Bruni, l. c. <sup>4)</sup> K. Elbs, J. pr. [2] **47**, 57 [1893]. <sup>5)</sup> J. Sudborough, Soc. **109**, 1339 [1916]; C. **1917**, I, 950; R. Kremann, M. **32**, 611 [1911]. <sup>6)</sup> C. Willgerodt, J. pr. [2] **45**, 150 [1892]. <sup>7)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, G. **43**, II, 91; C. **1913**, II, 1137; R. Kremann u. H. Strzelba (M. **42**, 176 [1921]) weisen die Existenz einer Verbindung 1 : 1 nach. <sup>8)</sup> R. v. Goedike, B. **26**, 3044 [1893]; nach J. Kendall (Am. Soc. **38**, 1719 [1916]) ist die Verbindung 1 : 1 zusammengesetzt. <sup>9)</sup> A. Werner, B. **42**, 4324 [1909]. <sup>10)</sup> J. Ostromisslensky, B. **43**, 197 [1910]. <sup>11)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2077. <sup>12)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 253 [1917].

Werner benutzt bei seinen Betrachtungen die Tatsache, daß die Bildung der Molekülverbindungen der Nitrokörper mit einer Farbvertiefung verknüpft ist, so daß man aus einer wesentlichen Vertiefung der Farbe beim Zusammengeben der Komponenten auch dann auf die Entstehung einer Verbindung schließen kann, wenn es nicht gelingt, sie in kristallisierter Form zu isolieren.

Er fand, daß außer dem symmetrischen Trinitrobenzol:



auch sein Trimethylderivat, das Trinitromesitylen:

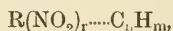


Charakteristische Farbenreaktionen mit aromatischen Aminen gibt. So löst sich Trinitromesitylen mit schwach gelber Farbe in Anilin, mit gelber Farbe in Diäthylanilin, mit orangegelber Farbe in Dimethylanilin. Daraus folgt, daß die Benzolwasserstoffatome der aromatischen Nitrokörper mit der gegenseitigen Bindung der Komponenten nichts zu tun haben. Da ferner nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Nitrokörper, wie Chlorpikrin  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$  und Tetranitromethan  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  mit Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten farbige Lösungen geben (die Lösung von Naphtalin in  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  ist z. B. leuchtend orangegelb gefärbt), so kann die Affinität der nitroiden Komponente nur von den Nitrogruppen ausgehen.

Nehmen wir nun noch die Tatsache hinzu, daß sich Tetranitromethan in den Grenzkohlenwasserstoffen farblos löst, aber schön farbige Lösungen mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen gibt, so kommen wir zu folgendem Resultat:

Die Additionsprodukte aus Nitrokörpern und Kohlenwasserstoffen sind Molekülverbindungen, deren Bildung auf der Absättigung von Affinitätsbeträgen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen beruht.

Auf Grund dieser Wernerschen Arbeit müssen wir also die Konstitutionsformeln der Verbindungen der Nitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ganz allgemein folgendermaßen schreiben:



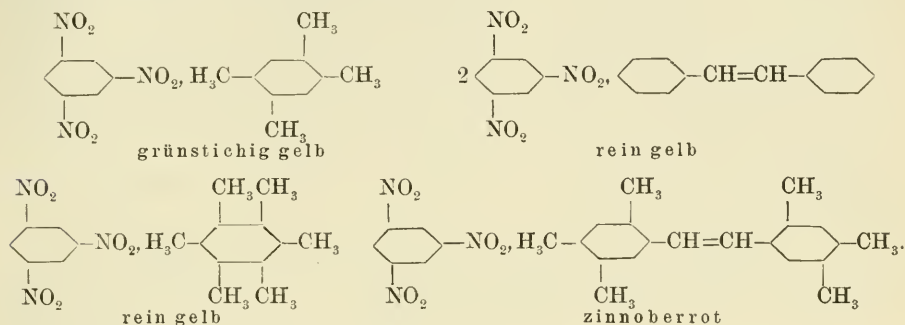
wobei wir annehmen wollen, daß das gemeinschaftliche Affinitätsfeld der Nitrogruppen von dem Affinitätsfeld eines Teiles oder der Gesamtheit der ungesättigten Ringkohlenstoffatome abgesättigt wird.

Da sich Werner in seinen Betrachtungen über die Konstitution der farbigen Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen im wesent-

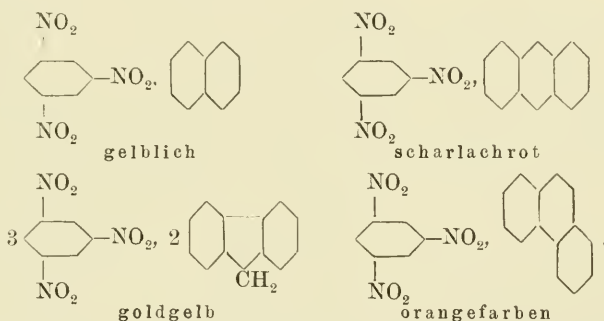


lichen nur auf die Eigenschaften von Schmelzen bzw. Lösungen stützt, so mußte es von besonderem Interesse sein, feste, kristallisierte Verbindungen dieser Art darzustellen. Ueber solche berichten vor allem Pfeiffer (1916) und Sudborough (1917). Einige charakteristische Kohlenwasserstoffverbindungen seien hier aufgezählt:

Verbindungen von Pfeiffer<sup>1)</sup>.



Verbindungen von Sudborough<sup>2)</sup>.



Diesen Verbindungen schließt sich auch die von Will (1914)<sup>3)</sup> beschriebene farbige Verbindung des Hexanitroäthans:  $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ,  $n\text{C}_{10}\text{H}_8$  an.

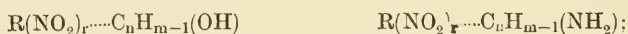
Nachdem wir so über den Aufbau der Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen weitgehend orientiert sind, erhebt sich die Frage, wie wir uns die Konstitution der weit zahlreicheren Vereinigungen der Nitrokörper mit Phenolen und Aminen vorstellen sollen. Hier greift eine Arbeit von P. Pfeiffer<sup>4)</sup> ein. Für die naheliegende Annahme, daß die Verbindungen der Phenole und Amine als Oxy- bzw. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffverbindungen aufzufassen sind, spricht nach ihm folgendes: Vergleichen wir die Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phenolen und Phenoläthern untereinander in bezug auf ihre Farben, so finden wir die uns geläufigen Auxochromieregeln wieder. Es zeigt sich, daß durch Eintritt von Amino-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 265 [1917]. <sup>2)</sup> J. Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. <sup>3)</sup> W. Will, B. **47**, 964 [1914]. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer, l. c.

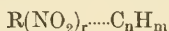
bzw. Hydroxyl-Gruppen in ein Additionsprodukt die Farbe wesentlich vertieft wird, daß Methylierung und Phenylierung der Aminogruppen in der gleichen Richtung wirken, daß Azetylierung der Amino- und Methylierung der Hydroxylgruppen im Gegensatz dazu die Farbe erhöhen.

Diese Farbenregeln sind aber nur dann verständlich, wenn die betreffenden stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Reste:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  usw. in den Molekülverbindungen frei als Substituenten vorkommen und nicht etwa die koordinative Bindung der Komponenten übernehmen. Denn wir wissen von der Chemie der Farbstoffe her, daß die farbvertiefende Wirkung einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe sofort verloren geht, wenn sie durch Anlagerung koordinativ abgesättigt wird.

Die Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper lassen sich also folgendermaßen formulieren:

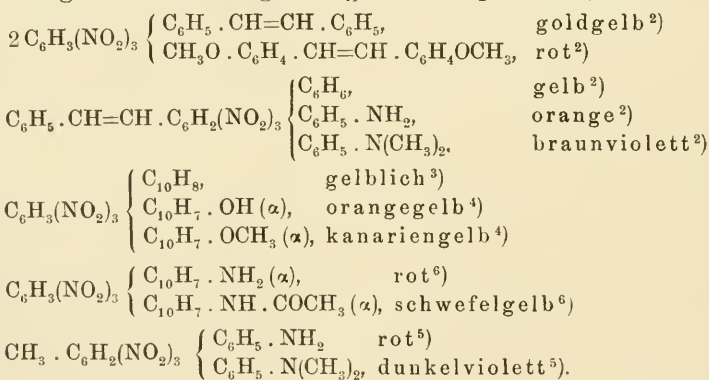


die Kohlenwasserstoffverbindungen des Typus:



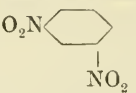
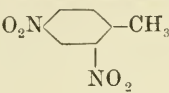
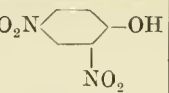
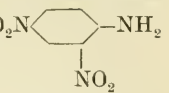
sind ihre Grundsubstanzen, von denen sie sich durch Einführung von Hydroxyl- und Aminogruppen ableiten.

Wie weitgehend die Auxochromieregeln bei unseren Molekülverbindungen Gültigkeit haben, mögen folgende Beispiele zeigen <sup>1)</sup>:



Anschließen wollen wir noch die Lösungsfarben einiger Dinitrokörper; auch sie lassen die gleiche Gesetzmäßigkeit erkennen <sup>2)</sup>:

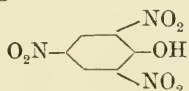
<sup>1)</sup> J. Sudborough u. St. Beard haben schon 1910 (Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2077) ähnliche Farbenregeln aufgefunden; sie ziehen aber aus ihren Versuchen nicht die hier erörterten Schlüsse. Später bekennt sich aber auch Sudborough (Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950), unter Heranziehung der Pfeifferschen Arbeiten, zu der Ansicht, daß die Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper einem und demselben Typus angehören und ihre Existenz der ungesättigten Natur des aromatischen Kerns verdanken. <sup>2)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 270 [1917]. <sup>3)</sup> P. Hepp, A. **215**, 377 [1882]. <sup>4)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. **99**, 209; C. **1911**, I, 1124. <sup>5)</sup> P. Hepp, A. **215**, 365 [1882]. <sup>6)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. **17**, 45; C. **1901**, I, 886.

Lösungsmittel				
3 ccm	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
$C_6H_6$	fast farblos	fast farblos	hellgelb	hellgelb
$C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$	gelblich	gelblich	gelb	gelb
$C_6H_5 \cdot NH_2$	orange	orange	gelborange	gelborange
$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$	blutrot	blutrot	tieforange	orange
$C_6H_5 \cdot NHC_6H_5$	blutrot	blutrot	orangerot	orange
$C_6H_5 \cdot OH$	ausgesprochen gelb	ausgesprochen gelb	tiefgelb	tiefgelb
$C_6H_5 \cdot OCH_3$	hellgelb	hellgelb	grünstichig gelb	grünstichig gelb.

Den Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitro- Körper schließen sich in ihrer Konstitution die entsprechenden Verbindungen mit Hydrazonen, Ketonen, Karbonsäuren usw. an.

#### b) Theorie der Molekülverbindungen nitrierter Phenole <sup>1)</sup>. (Komplexisomerie.)

Entsprechend ihrem Doppelcharakter als Nitroverbindungen und als Phenole müssen die Nitrophenole sowohl die Additionsreaktionen der Nitrokörper wie auch die der Phenole zeigen. Es fragt sich nun, ob sich die Nitro- und Hydroxylgruppen der Nitrophenole scharf als Additionszentren unterscheiden lassen, oder ob diese Gruppen ein gemeinschaftliches, einheitliches Affinitätsfeld bilden. Daß das erstere der Fall ist, daß sogar, bedingt durch das Vorhandensein zweier verschiedenartiger Additionszentren, in bestimmten Fällen charakteristische Isomerieerscheinungen bestehen, geht aus den folgenden Ausführungen hervor, die im wesentlichen die Molekülverbindungen der Pikrinsäure:



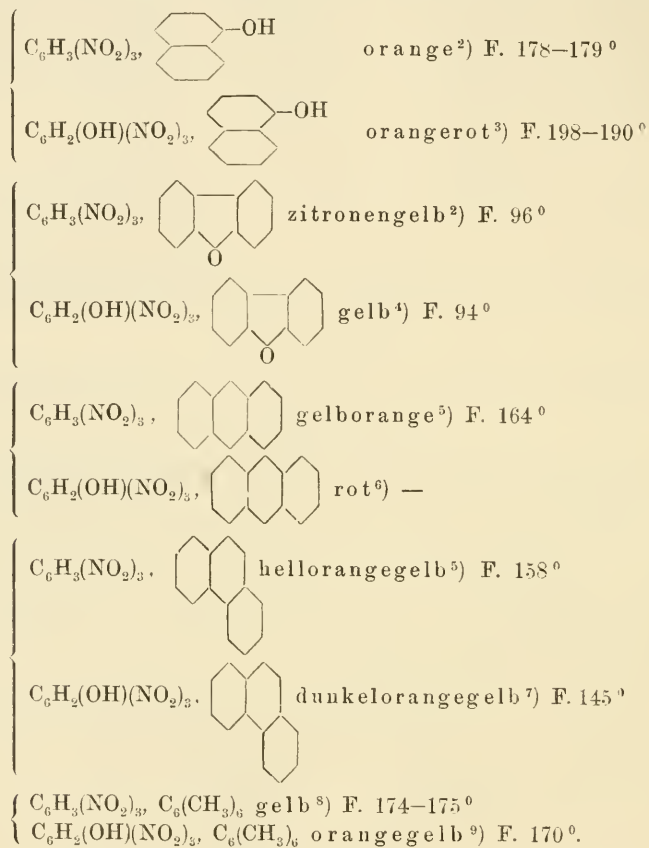
betreffen.

Die Kohlenwasserstoff-, Phenoläther- und Phenolverbindungen der Pikrinsäure bilden sich, genau wie die entsprechenden Verbindungen des hydroxylfreien symmetrischen Trinitrobenzols, unter ausgesprochener Farbvertiefung. Hierbei folgen sie so weitgehend den gleichen Farbgesetzen wie letztere, daß es sich auch bei ihnen nur um eine Affinitätsabsättigung zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Ringkohlenstoffatomen handeln kann. Bindung des Kohlenwasserstoffes bzw. Phe-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch die Arbeit von G. Reddelien, J. pr. (2) **91**, 240 [1915] über die Pikrinsäureverbindungen ungesättigter aromatischer Ketone.

nols an die auxochrome Hydroxylgruppe der Pikrinsäure kann ja nach all unseren Erfahrungen keine Farbvertiefung hervorrufen.

Eine Gegenüberstellung entsprechender Trinitrobenzol- und Pikrinsäureverbindungen zeigt uns, daß die Pikrinsäureverbindungen, bedingt durch die auxochrome Wirkung der Hydroxylgruppe, immer etwas tieferfarbig sind als die entsprechenden Verbindungen des s-Trinitrobenzols <sup>1)</sup>:



Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen der Pikrinsäure mit stickstoffhaltigen Substanzen. Extrem schwache stickstoffhaltige Basen, wie Pyrrol, Dinaphtylamin, Benzalphenylhydrazon usw., geben mit Pikrinsäure, unter ausgesprochener Farbvertiefung, Verbindungen vom Charakter der Additionsprodukte des

<sup>1)</sup> Farbenangaben nach Privatmitteilung von E. Hertel. <sup>2)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. **99**, 209; C. **1911**, I, 1124. <sup>3)</sup> C. Marchetti, G. **12**, 503 [1882]; J. **1882**, 719. <sup>4)</sup> G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt, M. **2**, 15 [1881]. <sup>5)</sup> J. Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. <sup>6)</sup> M. Berthelot, Bl. **7**, 34 [1892]; J. **1867**, 604. <sup>7)</sup> C. Graebe, A. **167**, 137 [1873]. <sup>8)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 298 [1917]. <sup>9)</sup> Ch. Friedel u. J. Crafts, A. Ch. [6] **10**, 417 [1887]; J. **1887**, 751.

symmetrischen Trinitrobenzols. Diesen „Pikraten“ müssen wir also die Konstitutionsformel:



zuerteilen.

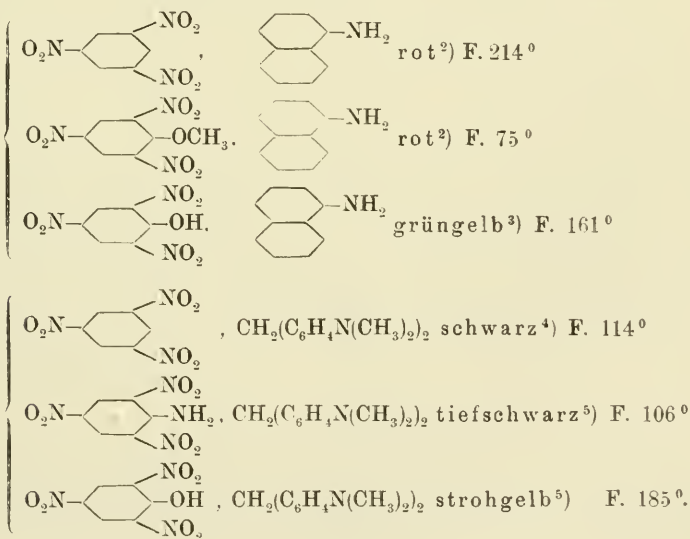
Die übrigen stickstoffhaltigen Basen vereinigen sich zwar auch mit Pikrinsäure, ohne daß aber eine Farbvertiefung eintritt; die Verbindungen sind alle hellgelb bis gelb gefärbt. Bei ihnen haben wir es zweifellos mit Pikraten im wahren Sinne des Wortes zu tun, indem, wie bei den Vereinigungen der nicht nitrierten Phenole mit aromatischen Aminen<sup>1)</sup>, mehr oder weniger weitgehende Absättigung der sauren Hydroxylgruppe durch die Base erfolgt; eine Farbvertiefung ist in diesem Falle nicht zu erwarten:



Es existieren also zwei große Klassen von Verbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Basen, deren unterschiedliche Eigenschaften dann besonders scharf hervortreten, wenn wir entsprechende Verbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols und der Pikrinsäure vergleichend einander gegenüberstellen.

Verbindungen relativ starker Basen (bei den Pikraten keine Farbvertiefung).

(Nitrophenolverbindungen erster Art.)



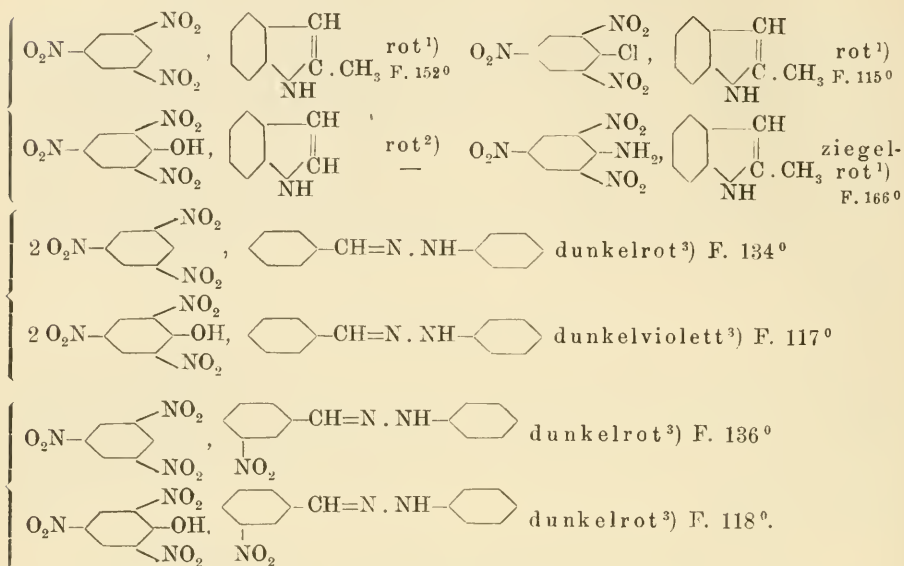
<sup>1)</sup> Siehe Seite 332–334. <sup>2)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. 17, 44; C. 1901, I, 836.

<sup>3)</sup> A. Smolka, M. 6, 923 [1885]. <sup>4)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. 97, 773; C. 1910, I, 2079. <sup>5)</sup> P. Lemoult, C. r. 135, 347 [1902]; C. 1902, II, 799.

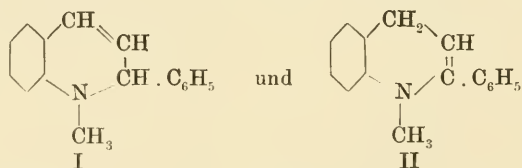


## Verbindungen sehr schwacher Basen (ausgesprochene Farbvertiefung).

## (Nitrophenolverbindungen zweiter Art.)



Diese Betrachtungen machen es uns leicht verständlich, daß sich die beiden isomeren, naheverwandten Dihydrochinolinderivate:



nach Meisenheimer<sup>4)</sup> ganz verschiedenartig gegen Pikrinsäure verhalten; das Dihydrochinolin II gibt eine rote Pikrinsäureverbindung, während die isomere Verbindung I ein gelbes Produkt liefert, das sich allmählich (partiell) in das rote umlagert. Meisenheimer nimmt mit Recht an, daß die rote Verbindung, welche sich von einem sehr schwach basischen, indolartig gebauten 1,4-Dihydrochinolin ableitet, der Gruppe b der Pikrinsäureverbindungen entspricht, während die gelbe Verbindung ein echtes Pikrat der Gruppe a ist.

Interessant ist die Eigenschaft der roten Pikrinsäureverbindung sich noch weiterhin (im Molekularverhältnis 1 : 1) mit Natriumpikrat zu vereinigen, wodurch eine Molekülverbindung höherer Ordnung entsteht.

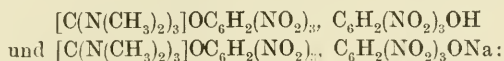
<sup>1)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, G. 43, II, 91 [1913]; C. 1913, II, 1137.

<sup>2)</sup> A. Baeyer u. H. Caro, B. 10, 1263 [1877]; A. Baeyer, B. 12, 1314 [1879].

<sup>3)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, Atti [5] 20, II, 377 [1911]; C. 1912, I, 129

<sup>4)</sup> J. Meisenheimer, E. Stotz u. K. Bauer, B. 58, 2328 [1925].

Nahverwandt mit den Verbindungen der Gruppe b sind wohl auch die von Lecher <sup>1)</sup> beschriebenen Pikrinsäureverbindungen des Hexamethylguanidiniumpikrats:

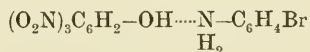


denn es läßt sich in ihnen das addierte Pikrinsäure- bzw. Natriumpikratmolekül durch ein Molekül Trinitrobenzol ersetzen. Vielleicht findet in diesen Molekülverbindungen eine Affinitätsabsättigung zwischen den Nitrogruppen des Trinitrobenzolderivats und dem zentralen Kohlenstoffatom des Guanidiniumsalzes statt.

Wenn es nun wirklich, entsprechend unserer Theorie, zwei scharf getrennte Klassen von Molekülverbindungen der Pikrinsäure und verwandter Verbindungen gibt, solche erster Art (echte Pikrate) und solche zweiter Art (Molekülverbindungen nach Art der Verbindungen nitrierter Kohlenwasserstoffe), so müßte es bei einer zweckmäßigen Auswahl der Komponenten und bei günstigen Versuchsbedingungen möglich sein, in bestimmten Fällen Isomere aufzufinden, indem sich ein und derselbe Addend das eine Mal mit dem Hydroxylwasserstoff, das andere Mal mit den Nitrogruppen des nitrierten Phenols vereinigt. Diese Isomerieerscheinung existiert in der Tat, ein schöner Beweis für die Zweckmäßigkeit der Annahme lokalisierter Restaffinitäten <sup>2)</sup>.

Wir verdanken ihre Auffindung einer Untersuchung von E. Hertel <sup>3)</sup>. Hertel verringerte die Basizität aromatischer Amine systematisch durch Einführung von Halogenatomen und gelangte so zu Aminen, welche die Fähigkeit haben, sich mit Pikrinsäure sowohl nach Art extrem schwacher Basen (unter starker Farbvertiefung), wie auch nach Art normaler aromatischer Amine (ohne Farbvertiefung) zu vereinigen, also mit ihnen isomere, verschiedenartig gefärbte Verbindungen zu geben.

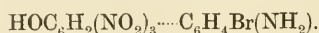
So gibt o-Bromanilin mit Pikrinsäure eine gelbe und eine orangefarbene Verbindung (Molekularverhältnis jedesmal 1 : 1). Die erstere entspricht in ihrer Farbe ganz den Pikrinsäureverbindungen starker Basen. Wir müssen sie also als eine Pikrinsäureverbindung erster Art betrachten und ihr die Konstitutionsformel:



zuerteilen. Die orangefarbene Form ist den Pikrinsäureverbindungen extrem schwacher Basen analog, die sich ja ganz allgemein durch tiefe Farbe

<sup>1)</sup> H. Lecher u. Fr. Graf. A. **445**, 62 [1925]. <sup>2)</sup> Auf die Möglichkeit solcher Isomerieerscheinungen ist schon in der ersten Auflage dieses Buches [1922] hingewiesen worden; im gleichen Jahre sind von H. Ley u. R. Grau Ph. Ch. **100**, 271 [1922] ganz ähnliche Betrachtungen angestellt worden. <sup>3)</sup> E. Hertel u. J. Mischnat, A. **451**, 179 [1926]; B. **57**, 1559 [1924].

auszeichnen. Sie sind immer ganz wenig tieferfarbig (bedingt durch die auxochrome Wirkung der OH-Gruppe) als die entsprechenden Verbindungen des s-Trinitrobenzols, denen die OH-Gruppe der Pikrinsäure fehlt. Das ist auch hier der Fall; denn die Verbindung des o-Bromanilins mit Trinitrobenzol ist orangefarben. Die orangerote Vereinigung des o-Bromanilins mit Pikrinsäure besitzt also die Konstitutionsformel:



Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die übrigen bisher aufgefundenen Paare isomerer Komplexverbindungen. Bei den roten Formen dieser Verbindungen hat sich immer wieder herausgestellt, daß ihre physikalischen Beziehungen zu den analog zusammengesetzten Trinitrobenzolverbindungen ganz denen entsprechen, die zwischen den Pikrinsäureverbindungen zweiter Art und den zugehörigen Trinitrobenzolverbindungen auftreten; das gilt sowohl für die Farbennuancen wie für die Schmelzpunkte.

In der folgenden Zusammenstellung (S. 347) der komplexisomeren Verbindungspaare der Pikrinsäure und verwandter Verbindungen ist bei jedem einzelnen Paar auch die entsprechende Verbindung des zugehörigen nitrierten Kohlenwasserstoffs angeführt, so daß man sehr schön die konstitutionelle Beziehung der tieferfarbigen Form zu dieser Verbindung erkennen kann.

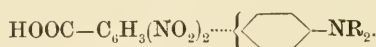
### c) Theorie der Molekülverbindungen nitrierter Karbonsäuren.

#### (Komplextautomerie.)

Ganz ähnliche Isomerieerscheinungen wie die Molekülverbindungen nitrierter Phenole sollten auch die Molekülverbindungen nitrierter Karbonsäuren zeigen, indem der basische Addend entweder mit der Carboxylgruppe (salzartig) oder aber mit den Nitrogruppen verbunden sein kann; z. B.:



und

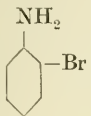
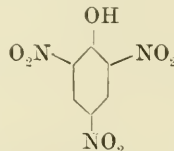
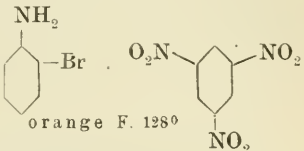
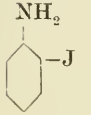
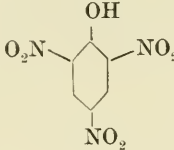
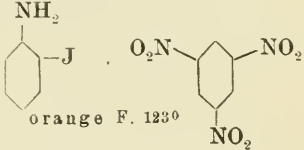
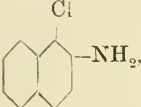
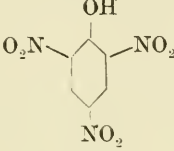
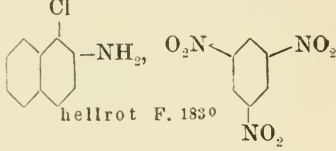
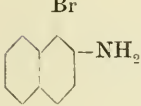
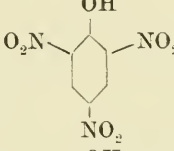
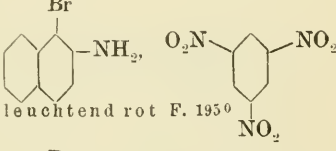
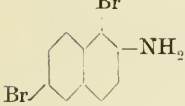
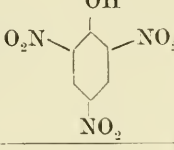
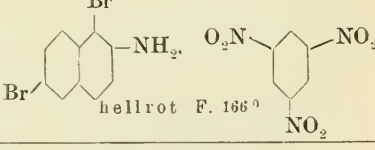
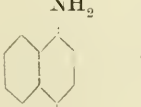
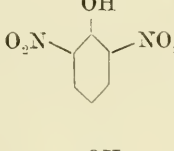
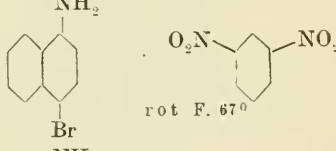
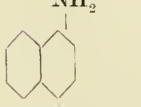
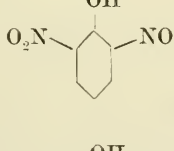
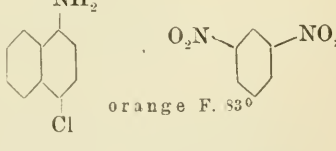
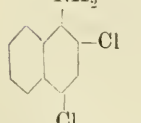
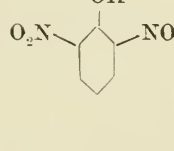


H. Ley und R. Grau<sup>1)</sup> haben zuerst auf diese Isomeriemöglichkeit hingewiesen. Sie untersuchten die Diäthylanilinverbindung der 3,5-Dinitrobenzoesäure:



und stellten fest, daß sie zwar nur in einer einzigen kristallisierten Form existiert, aber Lösungen gibt, welche die beiden theoretisch möglichen Formen im Gleichgewicht miteinander ent-

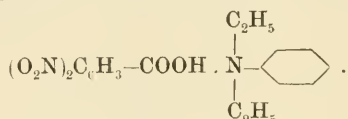
<sup>1)</sup> H. Ley u. R. Grau, Ph. Ch. **100**, 271 [1922].

Verbindungen nitrierter Phenole <sup>1)</sup>		Formen erster Art	Formen zweiter Art	Verbindungen nitrierter Kohlenwasserstoffe
		gelb U. 95°	orange- rot F. 128°	 orange F. 128°
		gelb U. 90°	tief- orange F. 112°	 orange F. 123°
		gelb U. 130°	dunkel- rot F. 174°	 hellrot F. 183°
		gelb U. 114°	violett- rot F. 178°	 leuchtend rot F. 195°
		gelb U. 96°	dunkel- rot F. 130°	 hellrot F. 166°
		gelb F. 91–92°	dunkel- rot F. 85°	 rot F. 67°
		gelb U. 76°	rot F. 80°	 orange F. 83°
		gelb U. 72°	rot F. 78°	

<sup>1)</sup> U. = Umwandlungspunkt; F. = Schmelzpunkt.

halten. Die Lage dieses Gleichgewichts hängt natürlich ganz von der Natur des Lösungsmittels ab.

Die kristallisierte Verbindung ist hellgelb gefärbt, besitzt also, gemäß den Erörterungen des vorigen Kapitels, die salzartige Konstitutionsformel:



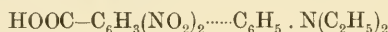
Diese salzartige Form der Verbindung ist (im Gleichgewicht mit ihren Ionen) auch in wäßriger Lösung vorhanden, die völlig farblos ist und sich wie die Lösung eines Salzes aus zwei schwachen Bestandteilen verhält.

Im Gegensatz nun zur wäßrigen Lösung sind die Lösungen der Verbindung in mehr indifferenten Flüssigkeiten immer farbig:

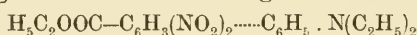
(Lösungen 0,025 Mole pro l)

1. Lösung in Methylalkohol = schwach gelb
2. „ „ Aethylalkohol = gelbrot
3. „ „ Amylalkohol = gelbrot (stärker als 2)
4. „ „ Aether = gelbrot (etwa wie 2)
5. „ „ Chloroform = sehr schwach gelb.

In diesen Lösungen verschiedener Farbennuance muß die fast farblose Form der Molekülverbindung im Gleichgewicht mit einer gelbroten Form:



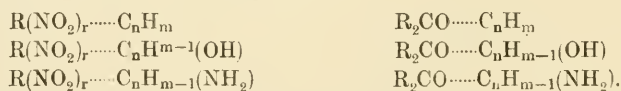
stehen. Hierfür spricht vor allem der Umstand, daß der Aethylester der Dinitrobenzoesäure mit tertiären Aminen intensiv farbige Lösungen gibt, deren Färbung nur auf der Bildung einer Molekülverbindung:



beruhen kann.

#### d) Die Farben der Verbindungen der Nitrokörper.

Nach den im vorigen Kapitel abgeleiteten Konstitutionsformeln stehen die farbigen Molekülverbindungen der Nitrokörper in naher konstitutioneller Beziehung zu den Chinhydronen:



Diese Parallele macht es begreiflich, daß nicht nur die Chinhydronen, sondern auch die Molekülverbindungen der Nitrokörper wesentlich tiefer farbig sind als ihre Komponenten. Bei den Chinhydronen nehmen wir zur Erklärung der Farbvertiefung an, daß die Carbonylkohlenstoffatome durch die Affinitätsabsättigung zwischen den Carbonylsauerstoffatomen der chinoiden und den ungesättigten Kohlenstoffatomen der benzoiden Komponente einen mehr oder weniger ungesättigten, daher chromophoren Charakter erhalten. Uebertragen wir diese Anschauung auf die

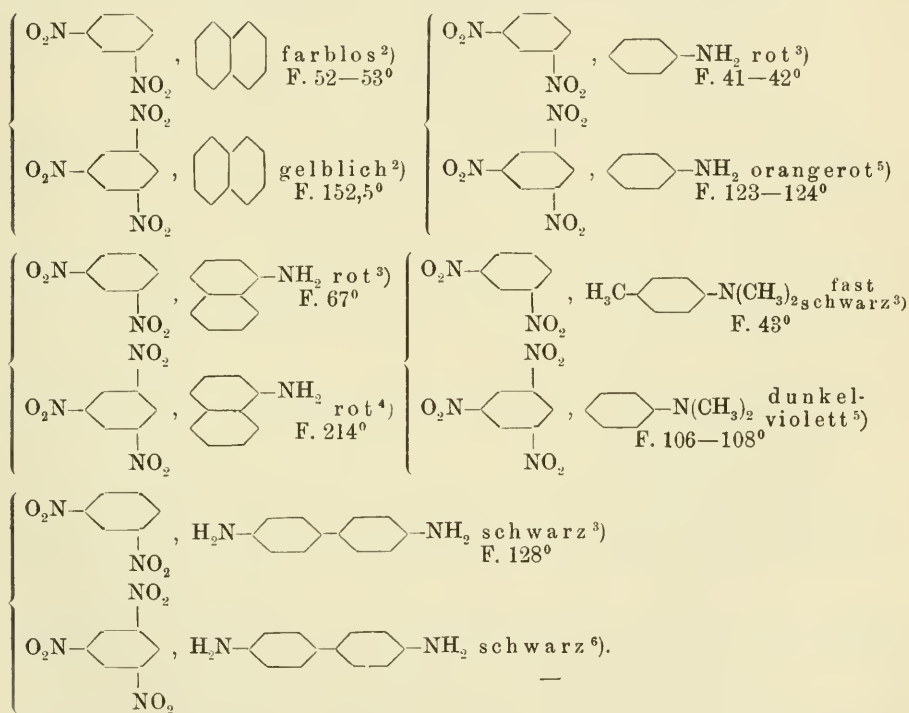


Molekülverbindungen der Nitrokörper, so müssen wir hier die Stickstoffatome der Nitrogruppen als Chromophore ansprechen. Inwieweit eine solche Auffassung den Tatsachen gerecht wird, kann nur eine genaue Aufnahme und Diskussion der Absorptionsspektren der Verbindungen zeigen.

Kennen wir den eigentlichen Farbträger der Molekülverbindungen der Nitrokörper auch nicht mit Sicherheit, so lassen sich doch schon, auf Grund zahlreicher Literaturangaben, eine Anzahl von Gesetzmäßigkeiten angeben, denen die Farben gehorchen. Betrachten wir zunächst die Farbenvariationen, die durch konstitutionelle Aenderungen innerhalb der nitroiden Komponente entstehen!

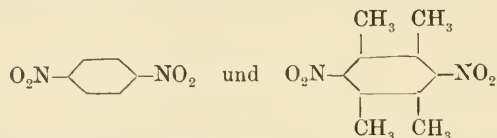
### Einfluß der nitroiden Komponente auf die Farbe.

Ob die Molekülverbindungen zwei oder drei Nitrogruppen enthalten, ist für die Farbe ohne wesentliche Bedeutung<sup>1)</sup>:



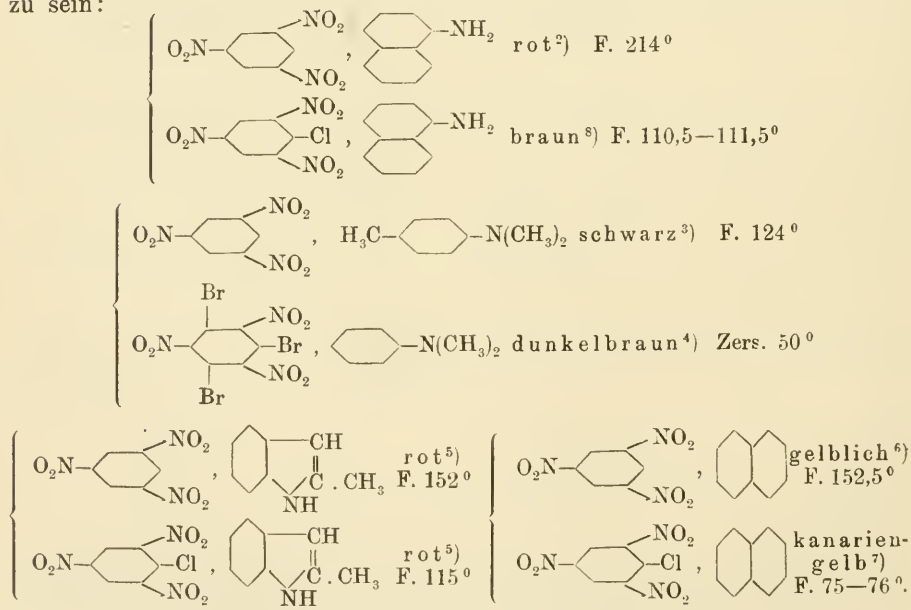
<sup>1)</sup> Siehe hierzu die Feststellung von A. Hantzsch, daß bei den violetten Alkalisalzen aromatischer Polynitrokörper 2 Nitrogruppen zur Erzeugung der Farbe notwendig und ausreichend sind; eine 3. Nitrogruppe ändert das Absorptionsspektrum nicht wesentlich. A. Hantzsch u. Fr. Hein, B. 52, 493 [1919]. <sup>2)</sup> P. Hepp, A. 215, 379 [1882]; J. Sudborough, Soc. 109, 1339; C. 1917, I, 950. <sup>3)</sup> P. van Romburgh, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 19, 1432; C. 1911, II, 444. <sup>4)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. 17, 44; C. 1901, I, 835. <sup>5)</sup> P. Hepp, A. 215, 358 [1882]. <sup>6)</sup> E. Noeltling u. E. O. Sommerhoff, B. 39, 77 [1906].

Daß die Methylgruppen im nitroiden Kern ausgesprochen hypsochrom wirken, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Methylgruppen im chinoiden Kern der Chinhydrone, zeigen aufs schönste die Lösungsfarben von p-Dinitrobenzol und Dinitrodurol<sup>1)</sup>:



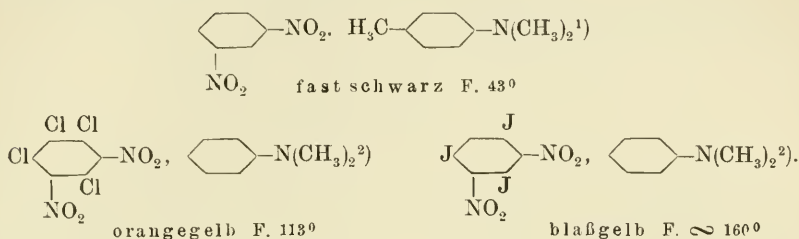
Lösungsmittel 0,5 ccm	p-Dinitrobenzol 0,01 g	Dinitrodurol 0.01 g
Benzol	hellgrünstichig gelb	farblos
Durol	grünstichig gelb	fast farblos
Hexamethylbenzol	rein gelb	fast farblos
Phenol	rein gelb	fast farblos
Hydrochinon	rotorange	hellgelb
Anilin	tief orangerot	grünstichig gelb
Dimethylanilin	braunrot	rein gelb.

Sehr gering scheint im allgemeinen der Einfluß der Halogenatome zu sein:

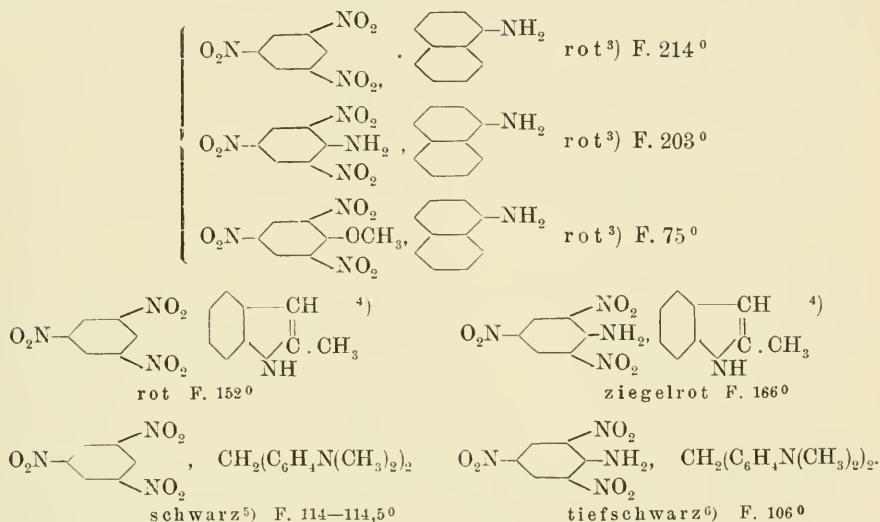


<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 266 [1917]. <sup>2)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. **17**, 44; C. **1901**, I, 835. <sup>3)</sup> E. Noeltling u. E. O. Sommerhoff, B. **39**, 76 [1906]. <sup>4)</sup> Ch. Jackson u. L. Clarke, B. **37**, 178 [1904]. <sup>5)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, G. **43**, II, 91; C. **1913**, II, 1137. <sup>6)</sup> J. Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. <sup>7)</sup> C. Liebermann u. F. Palm, B. **8**, 378 [1875]. <sup>8)</sup> J. Sudborough u. N. Picton, C. **1906**, II, 31.

Eine bemerkenswert starke hypsochrome Wirkung des Halogens haben wir jedoch in folgendem Beispiel:



Die Wirkung der Methoxy- und Aminogruppe ist nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls nicht sehr stark:

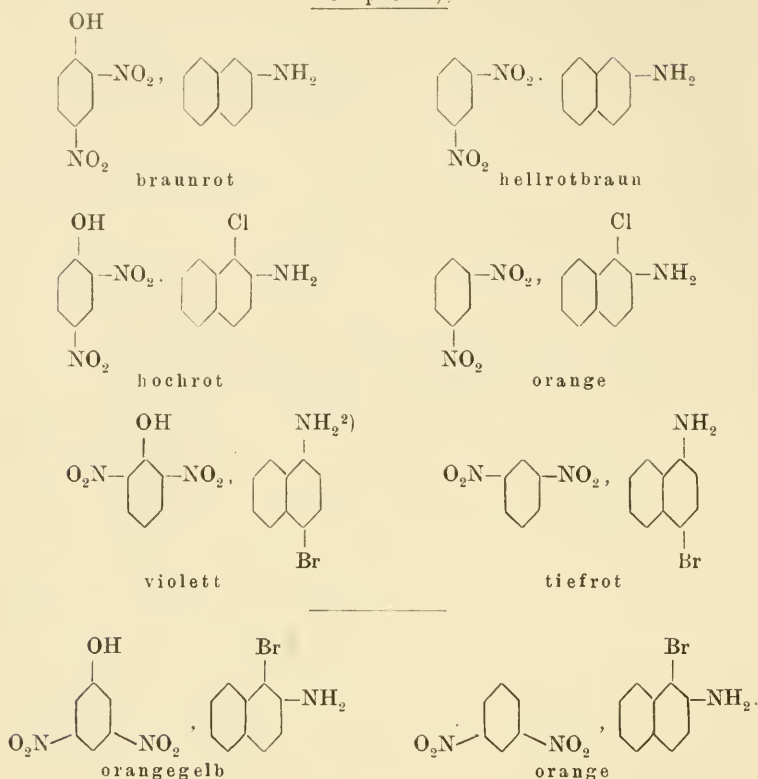


Der Einfluß einer in den nitroiden Kern eingeführten Hydroxylgruppe<sup>7)</sup> auf die Farbe hängt von der Stellung der Hydroxylgruppe zu den Nitrogruppen ab:

1. Die Farbe der Molekülverbindungen der Pikrinsäure, des 2,4- und des 2,6-Dinitrophenols ist immer eine bestimmte Nuance tiefer als die entsprechender Verbindungen hydroxylfreier Nitrokörper.

2. Die Farbe der Molekülverbindungen des 3,5-Dinitrophenols ist heller als die der entsprechenden m-Dinitrobenzolverbindungen.

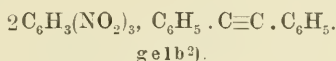
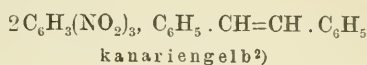
<sup>1)</sup> P. van Romburgh, C. 1911, II, 444. <sup>2)</sup> Ch. L. Jackson u. L. Clarke, B. 37, 179 [1904]. <sup>3)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. 17, 44; C. 1901, I, 835. <sup>4)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, G. 43, II, 91; C. 1913, II, 1137. <sup>5)</sup> J. Sudborough u. St. Beard, Soc. 97, 773; C. 1910, I, 2079. <sup>6)</sup> P. Lemoult, C. r. 135, 347 [1902]; C. 1902, II, 799. <sup>7)</sup> E. Hertel u. J. Mischnat, A. 451, 179 [1926]; außerdem Privatmitteilung.

Beispiele<sup>1)</sup>;Einfluß der benzoiden Komponente auf die Farbe<sup>3)</sup>.

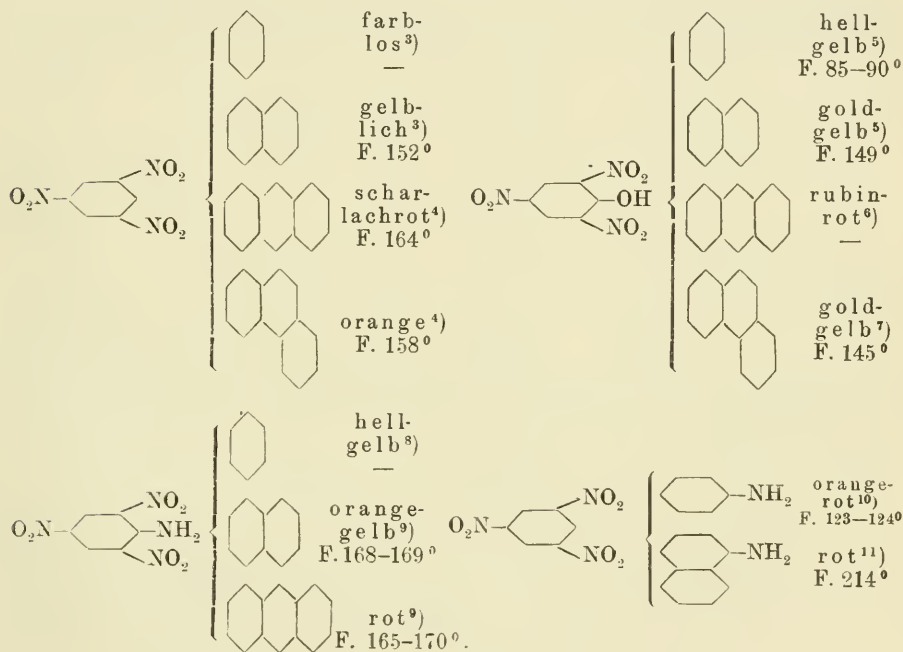
Während die Methylgruppen im nitroiden Kern hypsochrom wirken, verhalten sie sich im benzoiden Kern ausgesprochen bathochrom. Dieser farbvertiefende Einfluß der Methylgruppen ergibt sich besonders schön aus der tabellarischen Zusammenstellung farbiger Kohlenwasserstoffverbindungen auf S. 339. Während die Stilbenverbindung des Trinitrobenzols rein gelb gefärbt ist, besitzt die Verbindung mit Hexamethylstilben eine schön zinnoberrote Farbe. Der fast farblosen Verbindung des Trinitrobenzols mit Benzol stellen sich die grünstichig gelbe Verbindung mit Durol und die rein gelbe Verbindung mit Hexamethylbenzol an die Seite.

<sup>1)</sup> Ueber Verbindungen der Pikrinsäure siehe Seite 343. <sup>2)</sup> Die komplexisomere Verbindung ist gelb. <sup>3)</sup> Siehe hierzu vor allem auch die Arbeit von H. Franzen „Ueber den Einfluß von Substituenten auf die Farbe der Benzolpikrate“, J. pr. [2] 98, 67 [1918]. Es werden interessante Beziehungen zwischen diesem Einfluß und der Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit von Phenylhydrazinen durch Substituenten aufgedeckt.

Daß die Aethylen- und die Azetylenlücke ebenfalls bathochrom wirken, erkennen wir an folgendem Beispiel<sup>1)</sup>:



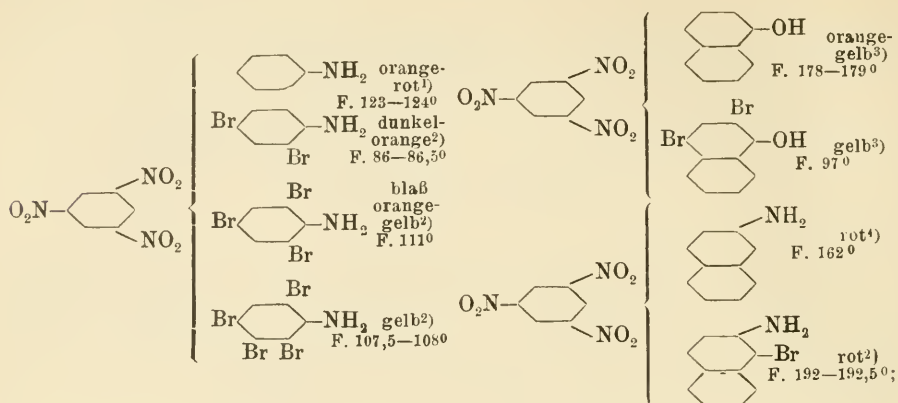
Einen stark bathochromen Einfluß üben ferner orthokondensierte Benzolkern aus. So sind die Verbindungen mit Naphtalin immer tieferfarbig als die Verbindungen mit Benzol, die Verbindungen mit Anthrazen tieferfarbig als die Verbindungen mit Naphtalin:



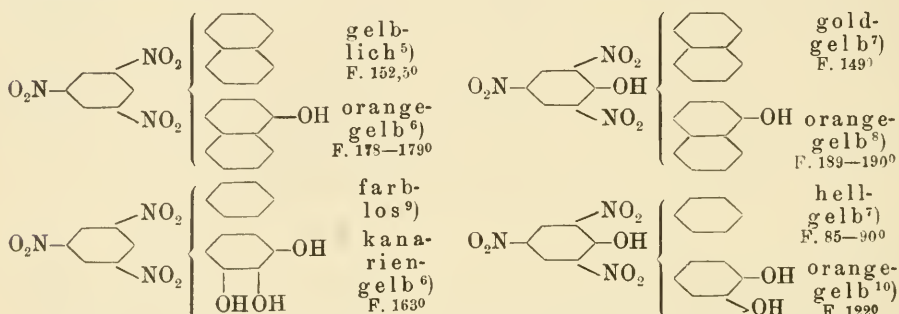
Hypsochrom dagegen wirkt die Halogenisierung des benzoiden Kerns:

<sup>1)</sup> Methylierung und Phenylierung der Aethylenlücke im Stilbenmolekül wirken hypsochrom; H. Ley u. F. Rinke, B. 56, 775 [1923]. <sup>2)</sup> J. Sudborough, Soc. 109, 1239; C. 1917, I, 950. <sup>3)</sup> P. Hepp, A. 215, 376 [1882]; J. Sudborough, l. c. <sup>4)</sup> J. Sudborough, l. c. <sup>5)</sup> J. Fritzsche, J. 1857, 456. <sup>6)</sup> M. Berthelot, Bl. [2] 7, 34 [1867]. J. 1867, 604. <sup>7)</sup> C. Graebe, A. 167, 137 [1873]. <sup>8)</sup> K. H. Mertens, B. 11, 844 [1878]; <sup>9)</sup> C. Liebermann u. F. Palm, B. 8, 378 [1875]. <sup>10)</sup> P. Hepp, A. 215, 358 [1882]. <sup>11)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. 17, 44; C. 1901, I, 835.

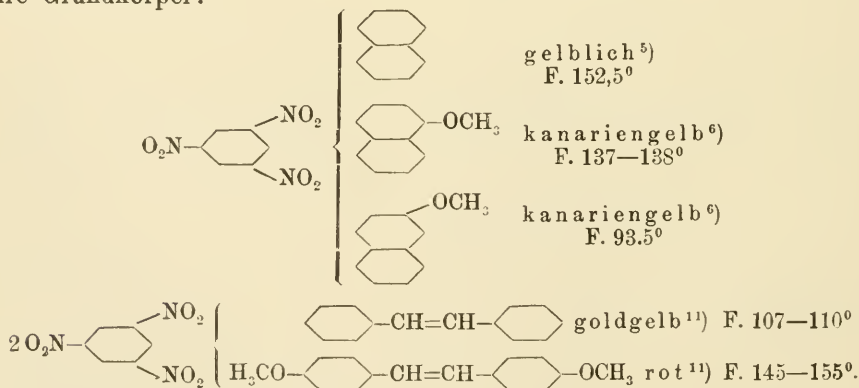




durch Einführung von Hydroxylgruppen wird die Farbe wiederum vertieft:

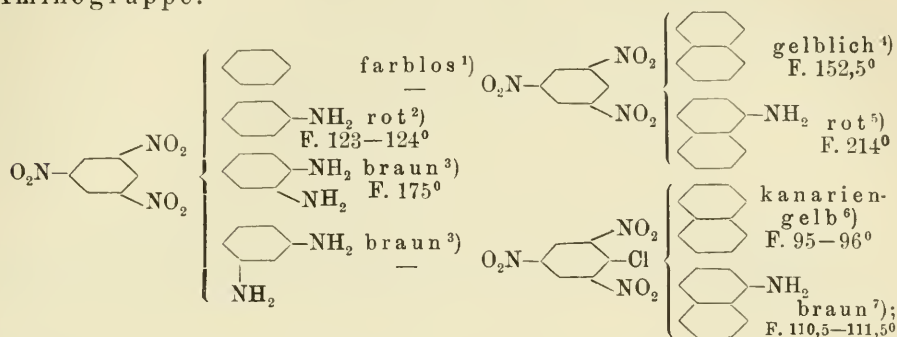


Auch die methoxyhaltigen Verbindungen sind tieferfarbig als ihre Grundkörper:

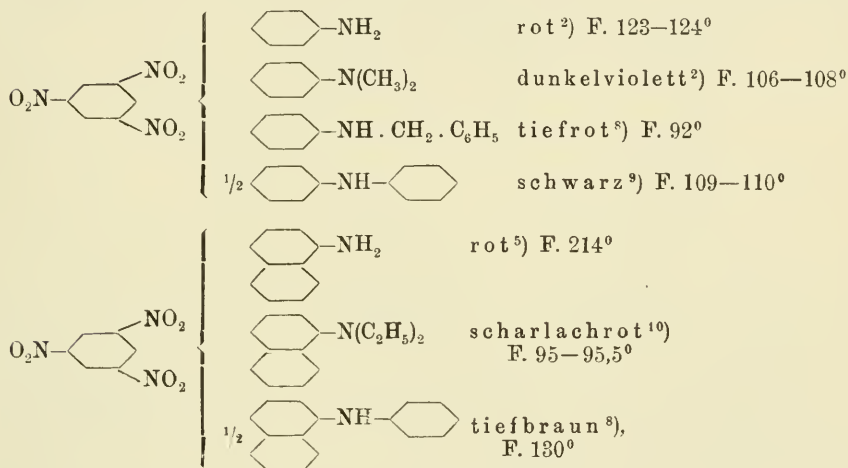


<sup>1)</sup> P. Hepp, A. **215**, 358 [1882]. <sup>2)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2078. <sup>3)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. **99**, 209; C. **1911**, I, 1124. <sup>4)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. **17**, 44; C. **1901**, I, 835. <sup>5)</sup> J. Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. <sup>6)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. **99**, 209; C. **1911**, I, 1124, 1125. <sup>7)</sup> J. Fritzsche, A. **109**, 248 [1859]. <sup>8)</sup> C. Marchetti, G. **12**, 503 [1882]; J. **1882**, 719. <sup>9)</sup> P. Hepp, A. **215**, 376 [1882]. <sup>10)</sup> R. v. Goedike, B. **26**, 3043 [1893]. <sup>11)</sup> P. Pfeiffer, A. **412**, 299 [1917].

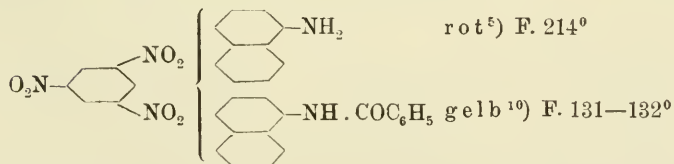
Besonders ausgeprägt ist vor allem der bathochrome Einfluß der Aminogruppe:



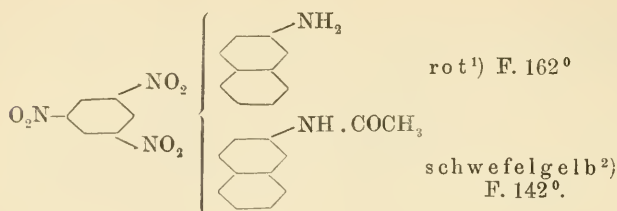
er wird noch verstärkt durch Alkylierung und Phenylierung:



aber völlig aufgehoben durch Azylierung:



<sup>1)</sup> P. Hepp, A. 215, 376 [1882]. <sup>2)</sup> P. Hepp, A. 215, 358 [1882]. <sup>3)</sup> E. Noelting u. E. O. Sommerhoff, B. 39, 77 [1906]. <sup>4)</sup> J. Sudborough, Soc. 109, 1339; C. 1917, I, 950. <sup>5)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. 17, 44; C. 1901, I, 835. <sup>6)</sup> C. Liebermann u. F. Palm, B. 8, 378 [1875]. <sup>7)</sup> J. Sudborough u. N. Picton, Soc. 89, 583; C. 1906, II, 31. <sup>8)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. 97, 773; C. 1910, I, 2078. <sup>9)</sup> E. Noelting u. E. O. Sommerhoff, l.c. 78. <sup>10)</sup> H. Hibbert u. J. Sudborough, Soc. 83, 1334; C. 1904, I, 99.



### e) Die Schmelzpunkte der Verbindungen der Nitrokörper.

Nach E. Hertel<sup>3)</sup> lassen sich für die Molekülverbindungen der Nitrokörper eine Reihe von Schmelzpunktsregelmäßigkeiten aufstellen, die hier kurz erwähnt seien:

1. Die Verbindungen des 2-, 4-, 6-Trinitrotoluols haben stets einen tieferen (meist wesentlich tieferen) Schmelzpunkt als die entsprechenden Verbindungen des symm. Trinitrobenzols:

	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$
Naphtalin	152°	97—98°
Phenanthren	158°	84°
$\alpha$ -Methylindol	152°	110°
Anilin	123—124°	83—84°
$\alpha$ -Naphtylamin	214°	141,5°
$\alpha$ -Naphtol	158—158,5°	110°

2. Die Verbindungen des Pikrylchlorids haben ausnahmslos einen tieferen (meist wesentlich tieferen) Schmelzpunkt als die entsprechenden Verbindungen des symm. Trinitrobenzols:

	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$
Naphtalin	152°	75—76°
Inden	101—102°	39°
Karbazol	204°	155°
$\alpha$ -Naphtylamin	214°	110,5—111,5°
1-Brom-2-naphtylamin	191°	114°

3. Die Schmelzpunkte der Pikramidverbindungen weichen meist nur wenig von denen der entsprechenden Verbindungen des symm. Trinitrobenzols ab:

<sup>1)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. 17, 44; C. 1901, I, 835. <sup>2)</sup> J. Sudborough, Soc. 79, 522; C. 1901, I, 1009. <sup>3)</sup> E. Hertel, A. 451, 206 [1926]; B. 57, 1559 [1924].

	$C_6H_3(NO_2)_3$	$H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
Naphtalin	152°	168—169°
Anilin	123—124°	123—124°
$\alpha$ -Naphtylamin	214°	203°
$\beta$ -Naphtylamin	162°	161.5°
$CH_2(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$	114—114.5°	106°

4. Die Schmelzpunkte der Verbindungen der Pikrinsäure weichen nur wenig von denen der entsprechenden Verbindungen des symm. Trinitrobenzols ab; meist liegen sie etwas tiefer:

	$C_6H_3(NO_2)_3$	$HO \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
Hexamethylbenzol	174—175°	170°
Naphtalin	152°	149°
Phenanthren	158°	145°
Azenaphten	168°	160°
$\alpha$ -Methylindol	151°	136°
Karbazol	204°	182°
$\alpha$ -Naphtol	178—179°	189—190°
Methyl- $\alpha$ -naphtylketon	112°	116°.

Die Regel 4 versagt vollkommen bei den Verbindungen der Pikrinsäure mit starken aromatischen Basen, deren Konstitution ja (siehe S. 343) von den Verbindungen des symm. Trinitrobenzols wesentlich abweicht; ihre Schmelzpunkte liegen meist in ganz anderen Temperaturgebieten als die der Verbindungen des symm. Trinitrobenzols. Von den komplexisomeren Formen der Verbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Aminen gehorchen der Regel 4 nur die roten, nicht aber die gelben Formen, indem nur die ersteren den Verbindungen des symm. Trinitrobenzols an die Seite zu stellen sind (siehe S. 344).

#### f) Uebersicht über die wichtigsten Molekülverbindungen der Nitrokörper.

Im folgenden werden die wichtigsten Molekülverbindungen der Nitrokörper systematisch zusammengestellt. Die erste Gruppe bilden die Verbindungen der Mononitrokörper; ihnen schließen sich die Verbindungen der Dinitro-, Trinitro- und Tetranitroreihe an. Bei weitem am umfangreichsten ist die „Trinitrogruppe“; sie bedarf daher einer weiteren Teilung. Die erste Untergruppe bilden hier die Kohlenwasserstoffverbindungen, zunächst die des Trinitrobenzols und seiner Homologen, dann die des Chlortrinitrobenzols, Aminotrinitrobenzols und der Pikrin-

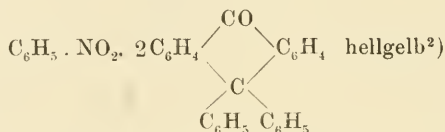
und Styphninsäure; darauf folgen die Vereinigungen der Trinitrokörper mit Phenolen, Phenoläthern, primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen und stickstoffhaltigen Verbindungen sonstiger Art. Zum Schluß kommen noch einige Additionsprodukte mit Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern.

Bei jeder einzelnen Verbindung ist nach Möglichkeit Zusammensetzung, Farbe und Schmelzpunkt angegeben.

### 1. Verbindungen der Mononitrokörper.

Man kennt bisher noch kein kristallisiertes Additionsprodukt eines Mononitrokörpers, bei dem mit Sicherheit Affinitätsabsättigung an der Nitrogruppe anzunehmen ist. In den farbigen Lösungen der Mononitrokörper in aromatischen Aminen, deren Farben ganz denen der Schmelzen kristallisierter Verbindungen von Polynitrokörpern mit aromatischen Aminen entsprechen, sind aber zweifellos die gesuchten Verbindungen (im Gleichgewicht mit ihren Komponenten) enthalten<sup>1)</sup>.

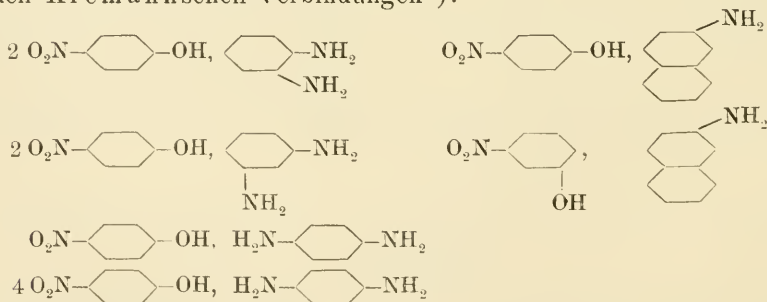
Bei den kristallisierten Additionsprodukten:



handelt es sich vielleicht um Verwandte der Benzolverbindung des Triphenylmethans:



bei den Kremannschen Verbindungen<sup>4)</sup>:



wahrscheinlich um salzartige Produkte, bei denen Affinitätsabsättigung zwischen der Hydroxylgruppe des Nitrophenols und der Aminogruppe des aromatischen Amins anzunehmen ist.

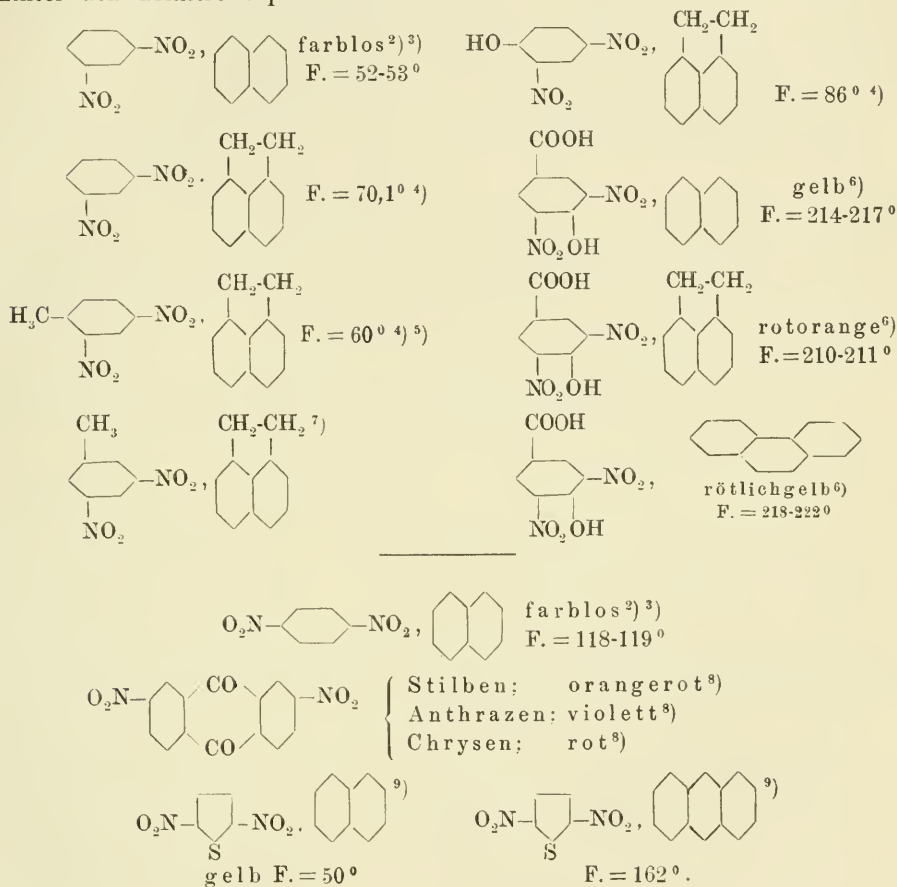
<sup>1)</sup> Siehe z. B. J. Ostromisslensky, B. 44, 268 [1911]. <sup>2)</sup> A. Haller u. A. Guyot, Bl. (3) 17, 879 [1897]; J. 1897, 2178. <sup>3)</sup> O. Fischer, B. 15, 677 [1882].

<sup>4)</sup> R. Kremann u. G. Grasser, M. 37, 761 [1916]; R. Kremann u. O. Zawodsky, M. 41, 543 [1920].



2. Verbindungen der Dinitrokörper<sup>1)</sup>.

Während kristallisierte Kohlenwasserstoffverbindungen von Mononitrokörpern nicht zu existieren scheinen, kennen wir schon eine ganze Anzahl von Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Dinitrokörpern; doch stehen die Dinitrokörper in ihrem Additionsvermögen hinter den Trinitrokörpern zurück:

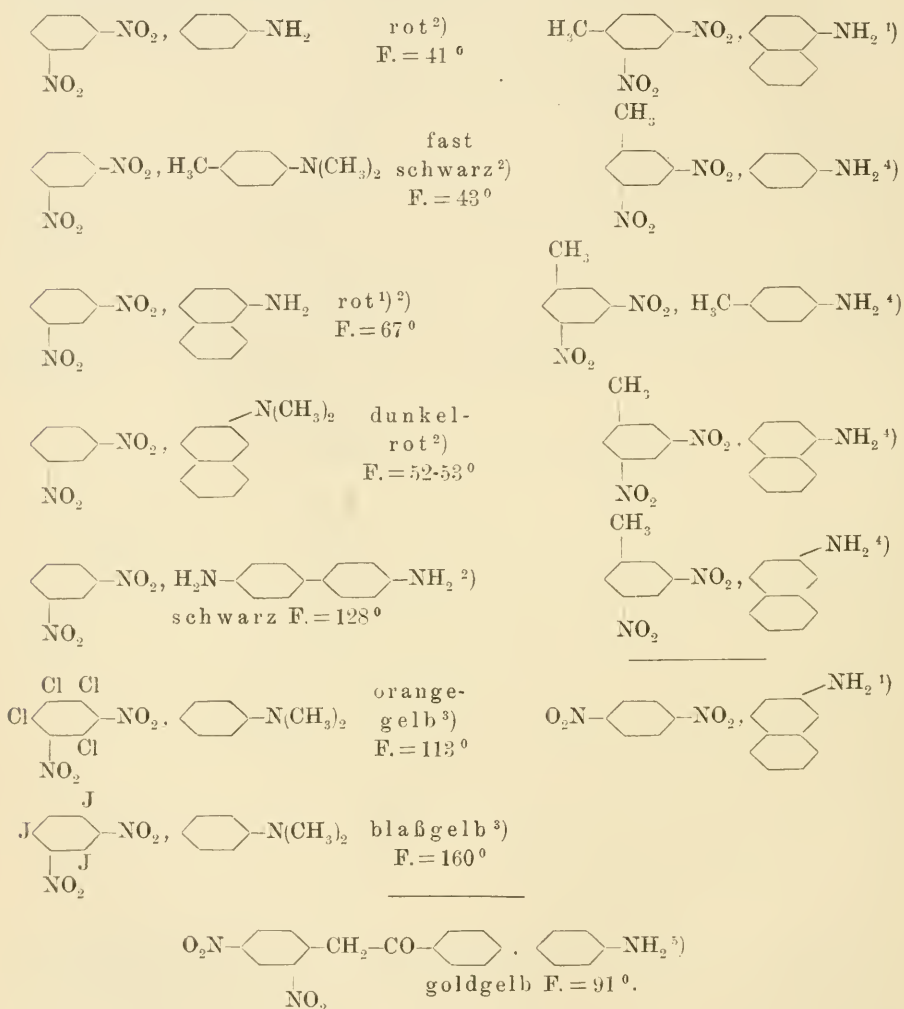


Negativ verliefen die Versuche an 2,6-, 3,4- und 3,5-Dinitrotoluol Anthrazen und Fluoren anzulagern; dagegen konnte Azenaphthen wenig-

<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch C. A. Buehler u. Alice G. Heap, Am. Soc. 48, 3168 [1926]. <sup>2)</sup> P. Hepp, A. 215, 379 [1882]. <sup>3)</sup> R. Kremann u. G. Grasser, M. 37, 723, 761 [1917]; nach N. A. Puschin (Ph. Ch. 124, 16 [1926]) existiert keine Verb. zwischen Naphthalin und m-Dinitrobenzol. <sup>4)</sup> R. Kremann u. O. Haas, M. 40, 189, 204 [1919]. <sup>5)</sup> A. Buguet, C. r. 149, 857 [1909]; C. 1910, I, 103. <sup>6)</sup> O. Morgenstern, M. 31, 285 [1910]. <sup>7)</sup> R. Kremann, E. Höningsberg u. O. Mauer- mann, M. 44, 65 [1923]. <sup>8)</sup> J. Fritzsche, Z. 1869, 114, J. 1867, 603; 1868, 398. <sup>9)</sup> J. Rosenberg, B. 18, 1778 [1885].

stens an 3,5-Dinitrotoluol addiert werden, nicht aber an 2,6- und 3,4-Dinitrotoluol. Die Vereinigung der drei Dinitrobenzole, des 2,4-Dinitrotoluols und des 2,4-Dinitrophenols mit Anthrazen gelang ebenfalls nicht.

Den Additionsprodukten der Kohlenwasserstoffe schließen sich noch Verbindungen der Dinitrokörper mit Aminen an:



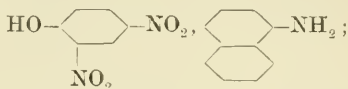
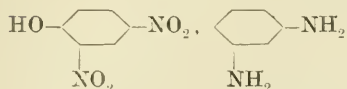
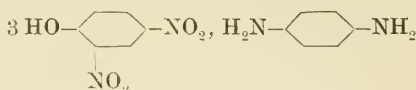
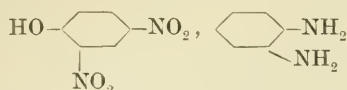
Von den Vereinigungen dinitrierter Phenole mit aromatischen Aminen seien nur einige von Kremann<sup>6)</sup> beschriebene Verbindungen erwähnt:

<sup>1)</sup> R. Kremann u. G. Grasser, M. 37, 723, 761 [1917]. <sup>2)</sup> P. van Romburgh, C. 1911, II, 444. <sup>3)</sup> Ch. L. Jackson u. L. Clarke, B. 37, 176 [1904].

<sup>4)</sup> R. Kremann, E. Hönigsberg u. O. Mauermann, M. 44, 65 [1923].

<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, A. 412, 302 [1917]. <sup>6)</sup> R. Kremann u. O. Zawodsky, M. 41,

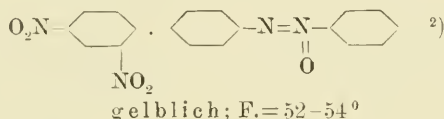
543 [1920].



es läßt sich bei ihnen vorläufig nicht entscheiden, ob die Nitrogruppen oder die Hydroxylgruppe des Dinitrophenols die Verknüpfung der beiden Komponenten übernehmen. Fälle, in denen beide Möglichkeiten verwirklicht sind, haben wir schon bei der Besprechung der Komplexisomerie kennengelernt.

Wie die Aufnahme von Erstarrungsdiagrammen gezeigt hat<sup>1)</sup>, geben o- und m-Dinitrobenzol keine Verbindungen mit m-Aminophenol; o-, m- und p-Dinitrobenzol keine Verbindungen mit Karbazol; 2,6- und 3,4-Dinitrotoluol keine Verbindungen mit p-Toluidin,  $\alpha$ -Naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin; 3,4-Dinitrotoluol auch keine mit Anilin. Im Gegensatz dazu besitzen, wie die obigen Beispiele zeigen, m-Dinitrobenzol und 3,5-Dinitrotoluol ein großes Anlagerungsvermögen für Amine.

Eine isolierte Stellung nimmt die Dinitrobenzolverbindung:

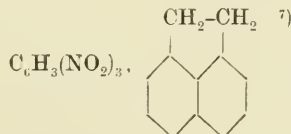
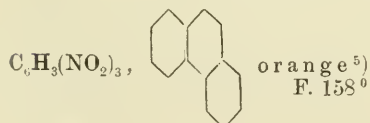
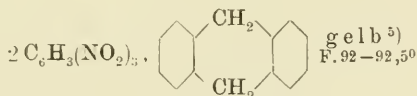
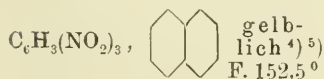


ein.

gelblich; F. = 52–54°

### 3. Verbindungen der Trinitrokörper.

#### a) Kohlenwasserstoffverbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols und seiner Derivate<sup>3)</sup>.



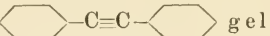
<sup>1)</sup> R. Kremann, E. Hönigsberg u. O. Mauermann, M. **44**, 65 [1923].

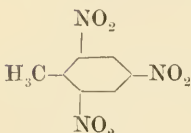

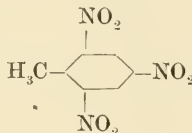

<sup>2)</sup> J. Meisenheimer u. J. Smolnikoff, B. **53**, 369 [1920]. <sup>3)</sup> Mit Ausschluß der Verbindungen der Pikrin- und Styphninsäure. <sup>4)</sup> P. Hepp, A. **215**, 376 [1882].

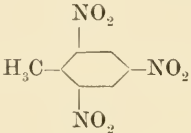

<sup>5)</sup> J. Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. <sup>6)</sup> R. Kremann u. R. Müller, M. **42**, 181 [1921]. <sup>7)</sup> R. Kremann u. H. Strzelba, M. **42**, 167 [1921].

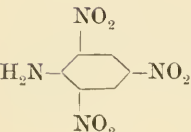

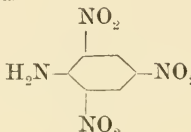

$2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ ,  gelblich<sup>1)</sup> F.  $102^\circ$

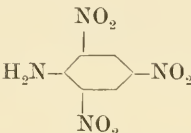
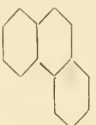
$2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ ,  kanariengelb<sup>1)</sup> F.  $120^\circ$

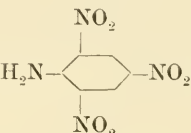
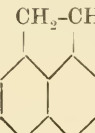
$2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ ,  gelb<sup>1)</sup> F.  $96^\circ$

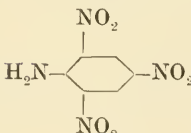

 <sup>2)</sup> farblos  
F.  $97-98^\circ$   <sup>3)</sup> F.  $= 84^\circ$

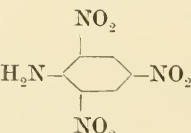

 <sup>3) 4)</sup> F.  $= 109^\circ$

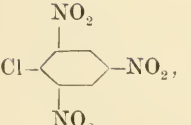

  orangegelb<sup>5)</sup>  
F.  $168-169^\circ$    rot<sup>5)</sup>  
F.  $165$   
bis  $170^\circ$

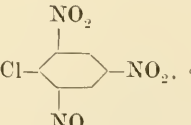

 <sup>6)</sup>  
lebhafte rot

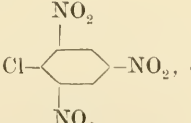
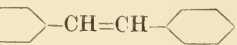
 <sup>6)</sup>  
rotbraun

 <sup>6)</sup>  
gelbbraun

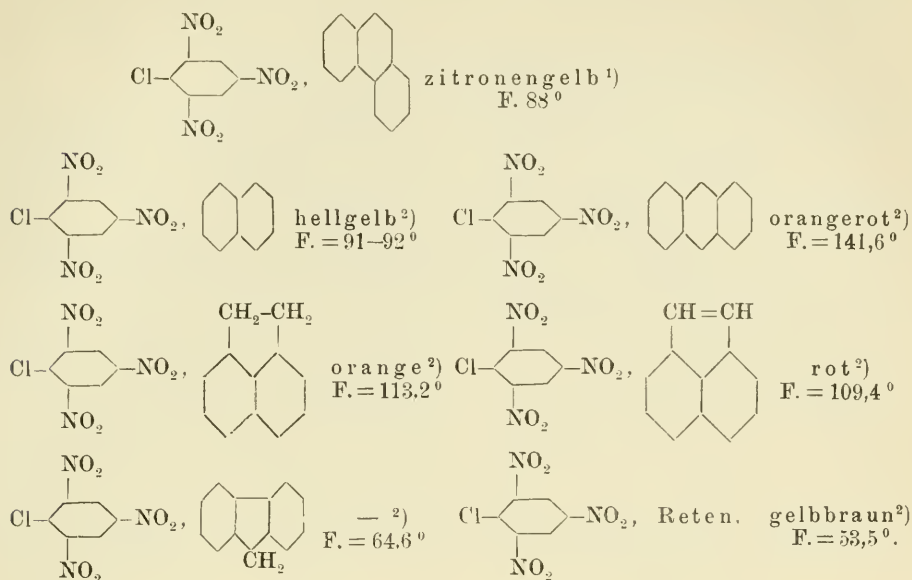
 <sup>6)</sup> Reten  
ziegelrot

 <sup>7)</sup> blaßgelb<sup>7)</sup>

 <sup>8)</sup>

  dunkelgelb<sup>5)</sup>  
F.  $70-71^\circ$

<sup>1)</sup> J. Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. <sup>2)</sup> P. Hepp, A. **215**, 376 [1882]. <sup>3)</sup> A. Buguet, C. r. **149**, 857 [1909]; C. **1910**, I, 103. <sup>4)</sup> R. Kre-  
mann u. H. Strzelba, M. **42**, 167 [1921]. <sup>5)</sup> C. Liebermann u. F. Palm,  
B. **8**, 378 [1875]. <sup>6)</sup> N. Jefremow, C. **1923**, III, 381. <sup>7)</sup> K. H. Mertens,  
B. **11**, 844 [1878]. <sup>8)</sup> G. Bruni u. L. Ferrari, Ch. Z. **30**, 568 [1906]; C. **1906**,  
II, 610.



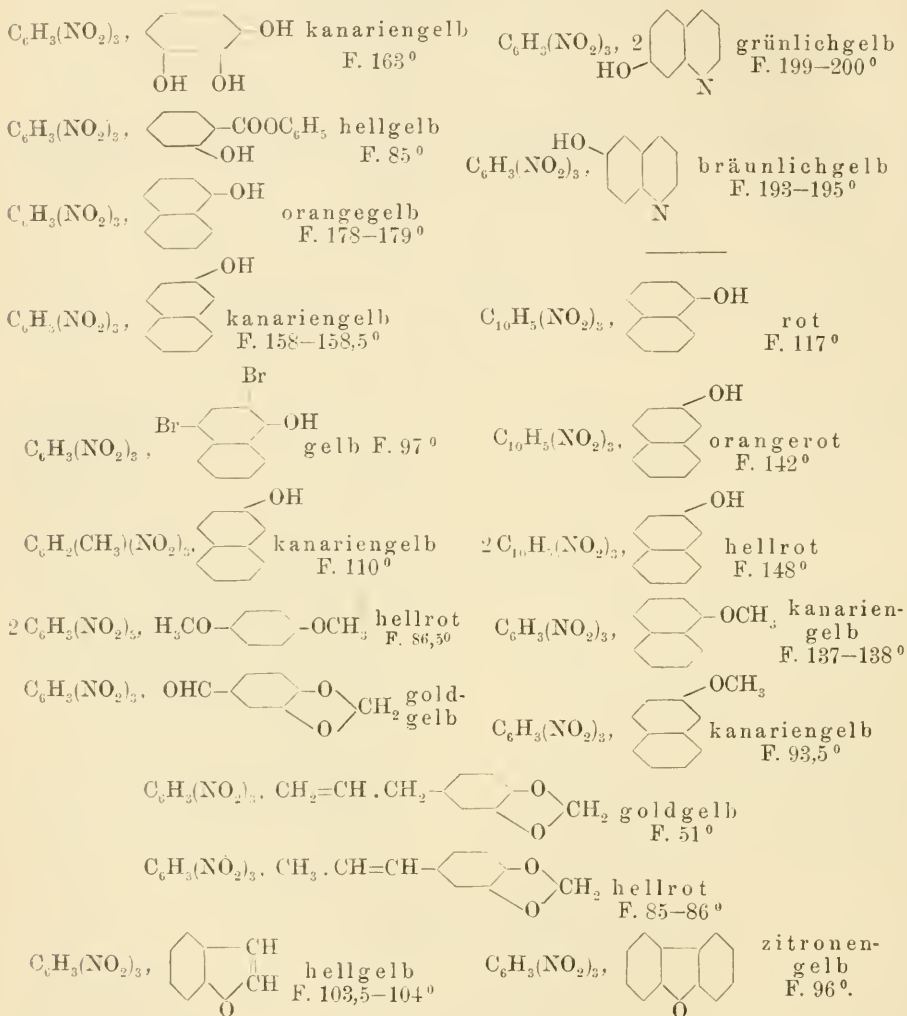
b) Kohlenwasserstoffverbindungen der Pikrinsäure (A) und Styphninsäure (B).

- A, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> hellgelb<sup>3)</sup> F. 85–90°  
 A, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1, 2, 3, 4) gelb<sup>4)</sup> F. 92 bis 95°  
 A, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> orangegelb<sup>5)</sup> F. 170°  
 A, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> goldgelb<sup>6)</sup> F. 149°  
 A, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> orangegelb<sup>7)</sup>  
 A, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (α) gelbbraun<sup>17)</sup>  
 A, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> (Azenaphten) orange<sup>17)</sup>  
 A, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub> (Azenaphtylen) gelborange<sup>17)</sup>  
 A, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub> (Fluoren) rotbraun<sup>8)</sup> F. 79 bis 80°  
 B, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> (Azenaphten) orange<sup>16)</sup> F. 153–154°  
 B, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (Phenanthren) gelbblichrot<sup>16)</sup> F. 125–126°  
 B, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br (α) gelb<sup>16)</sup> F. 107–108°  
 A, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (Anthrazen) rubinrot<sup>9)</sup>  
 A, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (Phenanthren) goldgelb<sup>10)</sup> F. 145°  
 A, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> (Pyren) rot<sup>11)</sup> F. 222°  
 A, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> (Chrysen) rot<sup>12)</sup> —  
 A, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> (Reten) gelbbraun<sup>17)</sup>  
 3 A, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·CH=CH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (α, α) braun-F. rot<sup>13)</sup> 210°  
 A, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH=CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> orangerot<sup>16)</sup>  
 2 A, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C≡C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> hellgelb<sup>14)</sup> F. 111°  
 A, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (Pinen) strohgelb<sup>15)</sup> F. 133°

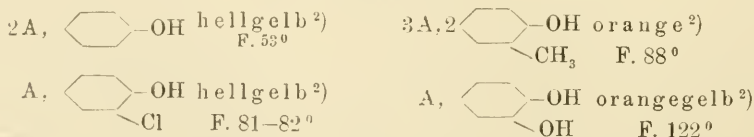
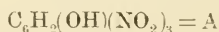
<sup>1)</sup> C. Liebermann u. F. Palm, B. S. 378 [1875]. <sup>2)</sup> N. Jefremow, C. 1923, III, 380. <sup>3)</sup> Fritzsche, A. 109, 247 [1859]; Kuriloff, Ph. Ch. 23, 676 [1897]. <sup>4)</sup> Töhl, B. 21, 905 [1888]; Zusammensetzung unbestimmt. <sup>5)</sup> Friedel u. Crafts, A. ch. [6] 10, 417 [1887]; J. 1887, 751. <sup>6)</sup> Ssaposchnikow u. W. Rdultowsky, Ph. Ch. 49, 689 [1904]; Fritzsche, J. 1857, 456. <sup>7)</sup> Giovanozzi, G. 12, 148 [1882]. <sup>8)</sup> Fittig u. Schmitz, A. 193, 136 [1878]. <sup>9)</sup> Berthelot, Bl. [2] 7, 34 [1867]; J. 1867, 604. <sup>10)</sup> Graebe, A. 167, 138 [1873]; Fittig u. Ostermayer, A. 166, 361 [1873]. <sup>11)</sup> Fittig u. Hintz, B. 10, 2143 [1877]. <sup>12)</sup> Galletly, J. 1864, 532. <sup>13)</sup> Elbs, J. pr. [2] 47, 57 [1893]. <sup>14)</sup> Bruni u. Tornani, Atti [5] 14, I, 154 [1905]; C. 1905, I, 1147. <sup>15)</sup> Lextreit, Bl. 46, 117 [1886]; J. 1886, 612; Tilden u. Forster, Soc. 63, 1388 [1893]; J. 1893, 1556. <sup>16)</sup> Gibson, Soc. 93, 2098 [1908]; C. 1909, I, 526. <sup>17)</sup> N. Jefremow, C. 1923, III, 379; dort auch Angaben über Pikrinsäureverbindungen halogenisierter Kohlenwasserstoffe.



c) Phenol- und Phenolätherverbindungen des s-Trinitrobenzols  
und des  $\alpha$ -Trinitronaphthalins<sup>1)</sup>.

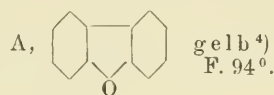
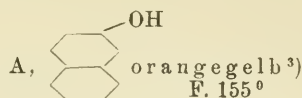
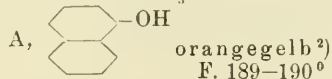
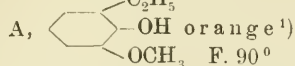
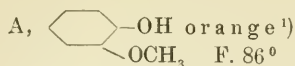


d) Phenol- und Phenolätherverbindungen der Pikrinsäure.

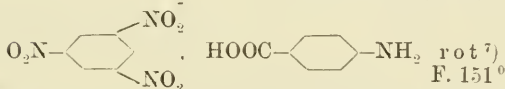
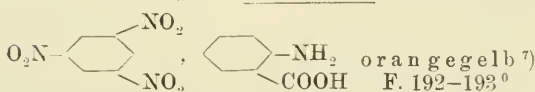
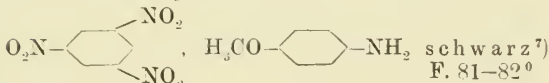
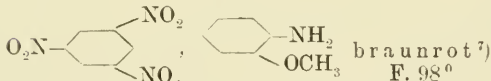
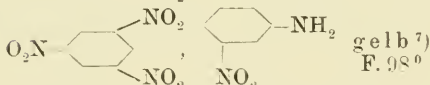
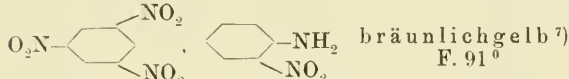
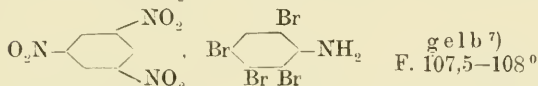
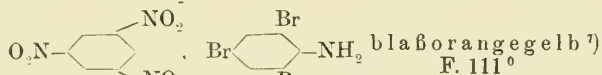
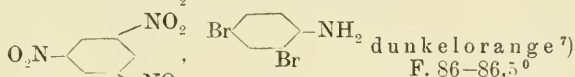
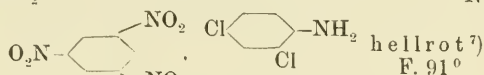
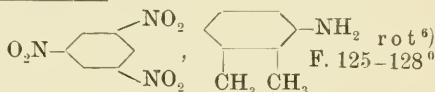
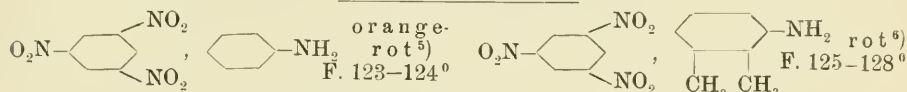


<sup>1)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. 99, 209; C. 1911, I, 1124, 1125.

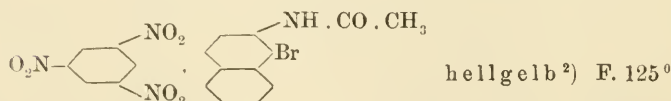
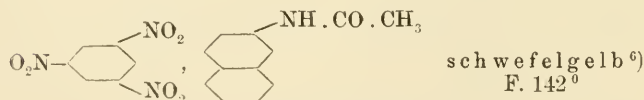
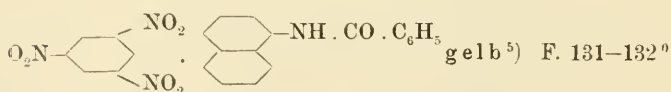
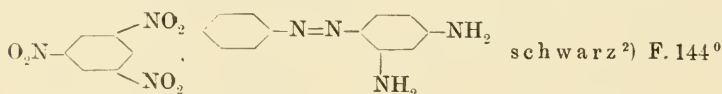
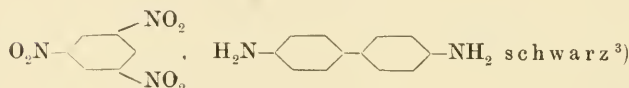
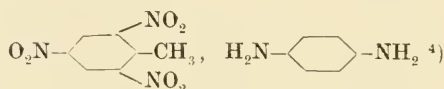
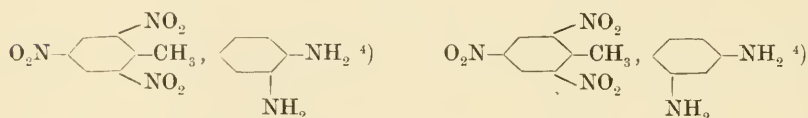
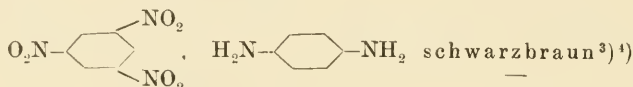
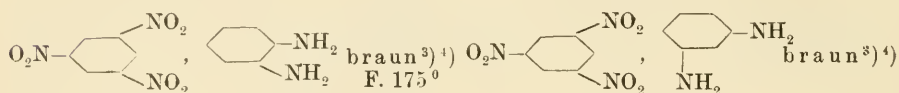
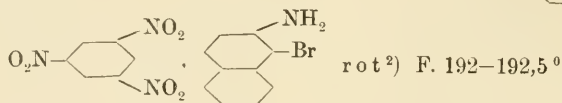
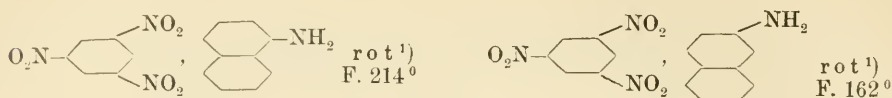
<sup>2)</sup> R. v. Goedike, B. 26, 3042 [1893]; siehe auch J. Kendall, Am. Soc. 38, 1319 [1916]; danach ist die o-Kresolverb. 1:1 zusammengesetzt.



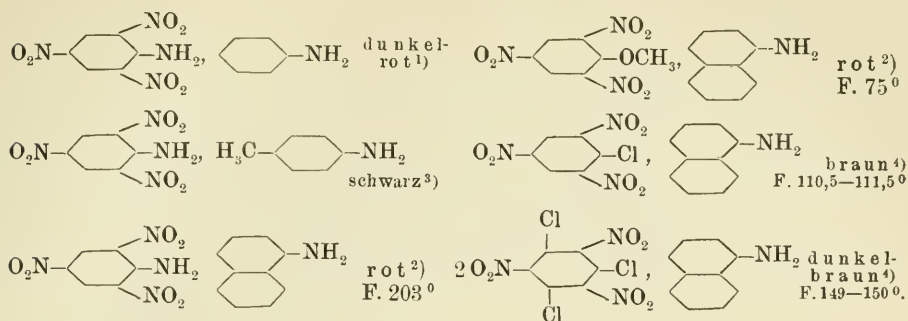
e) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit  
primären Aminen.



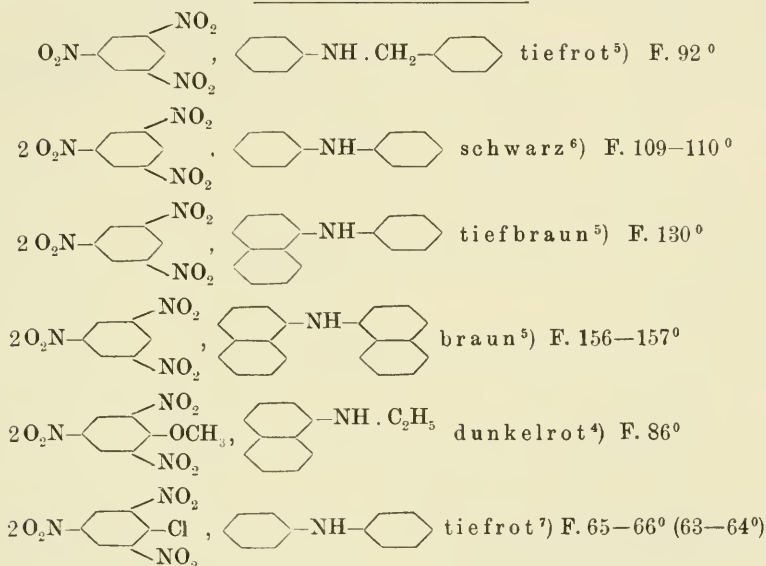
<sup>1)</sup> R. v. Goedike, B. **26**, 3042 [1893]. <sup>2)</sup> C. Marchetti, G. **12**, 503 [1882]; J. **1882**, 719. <sup>3)</sup> C. Marchetti, l. c.; B. Kuriloff, Ph. Ch. **23**, 673 [1897]. <sup>4)</sup> G. Goldschmidt u. M. v. Schmidt, M. **2**, 15 [1881]. <sup>5)</sup> P. Hepp, A. **215**, 358 [1882]. <sup>6)</sup> E. Noelting u. E. O. Sommerhoff, B. **39**, 76 [1906]. <sup>7)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2077, 2078.



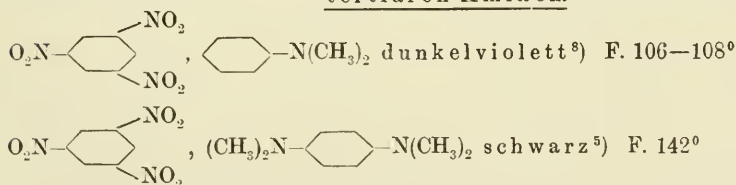
<sup>1)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. 17, 44; C. 1901, I, 835. <sup>2)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. 97, 773; C. 1910, I, 2077–2079. <sup>3)</sup> E. Noelting u. E. O. Sommerhoff, B. 39, 77 [1906]. <sup>4)</sup> R. Kremann u. O. Mauermann, M. 43, 315 [1922]. <sup>5)</sup> H. Hibbert u. J. Sudborough, Soc. 83, 1334; C. 1904, I, 99. <sup>6)</sup> J. Sudborough, Soc. 79, 522; C. 1901, I, 1009.



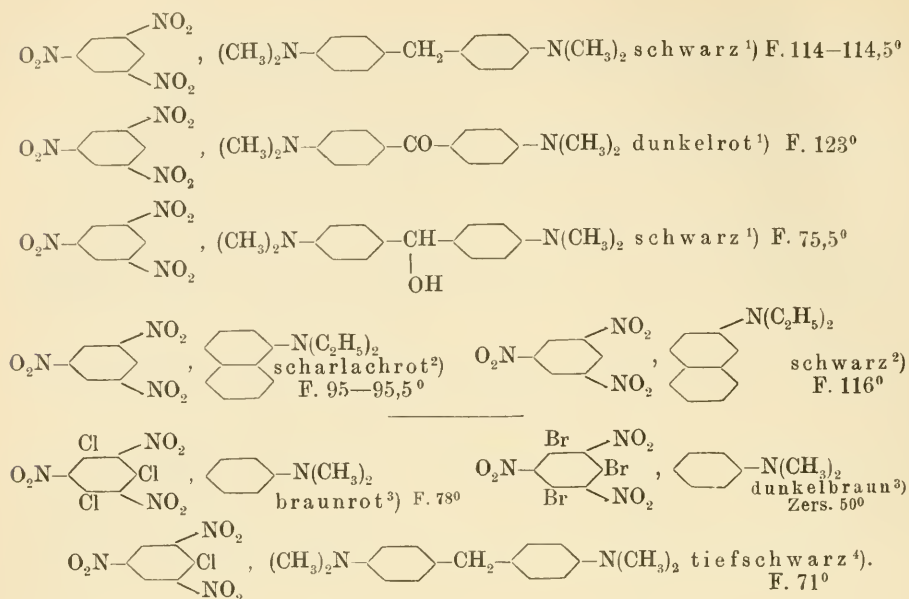
f) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit sekundären Aminen.



g) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit tertiären Aminen.

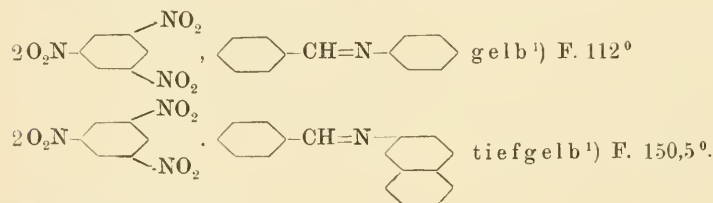


<sup>1)</sup> K. H. Mertens, B. **11**, 843 [1878]; P. Hepp, A. **215**, 359 [1882]. <sup>2)</sup> J. Sudborough, P. Ch. S. **17**, 44; C. **1901**, I, 835. <sup>3)</sup> K. H. Mertens, B. **11**, 843 [1878]; nicht analysiert. <sup>4)</sup> J. Sudborough u. N. Picton, Soc. **89**, 583; C. **1906**, II, 31. <sup>5)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2077—2079. <sup>6)</sup> E. Noeltling u. E. O. Sommerhoff, l. c. 78. <sup>7)</sup> R. Herz, B. **23**, 2540 [1890]; E. Wedekind, B. **33**, 434 [1900]. <sup>8)</sup> P. Hepp, A. **215**, 358 [1882].

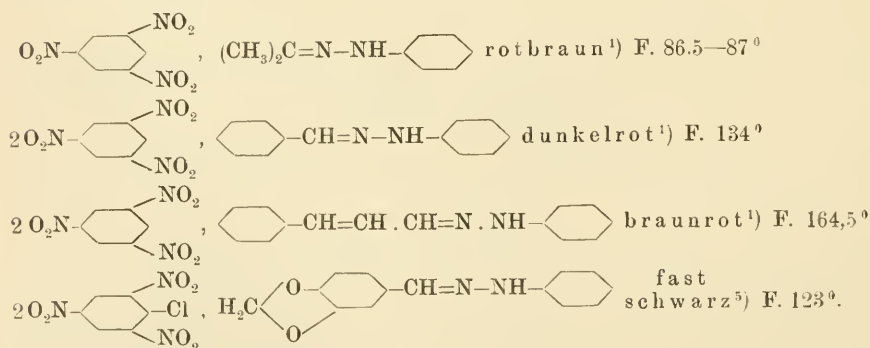


#### h) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit sonstigen stickstoffhaltigen Substanzen.

##### Mit Anilen:



##### Mit Hydrazonen:

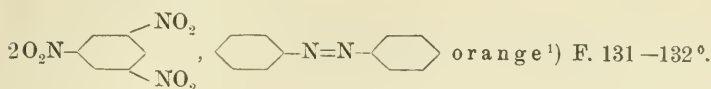


<sup>1)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2078, 2079.

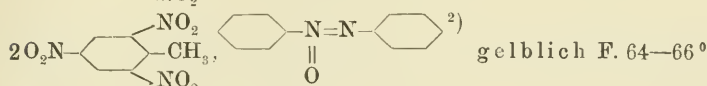
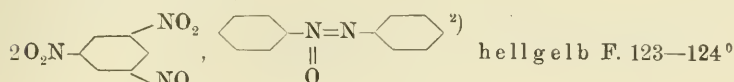
<sup>2)</sup> H. Hibbert u. J. Sudborough, Soc. **83**, 1334; C. **1904**, I, 99. <sup>3)</sup> Ch. L. Jackson u. L. Clarke, B. **37**, 176 [1904]. <sup>4)</sup> P. Lemoult, C. r. **135**, 346 [1902]; C. **1902**, II, 798. <sup>5)</sup> R. Ciusa u. C. Agostinelli, C. **1907**, I, 1537.



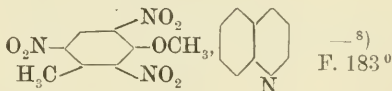
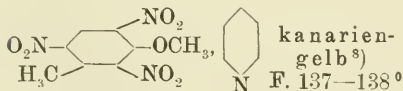
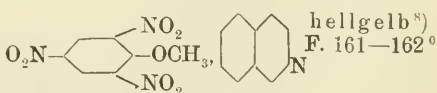
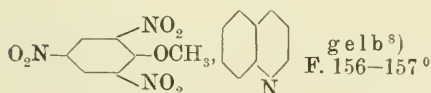
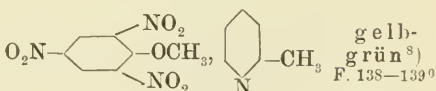
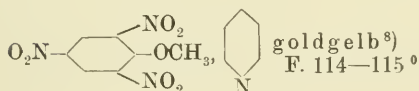
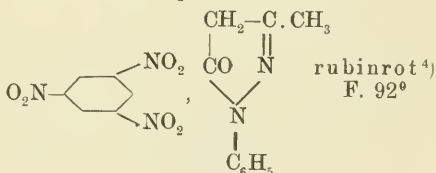
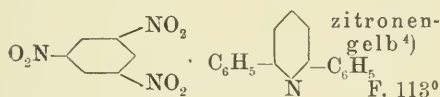
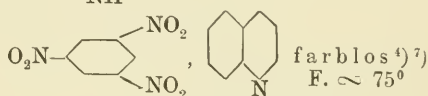
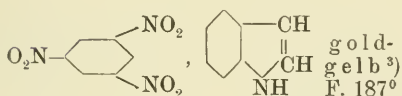
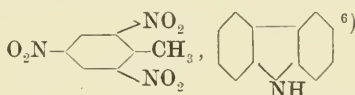
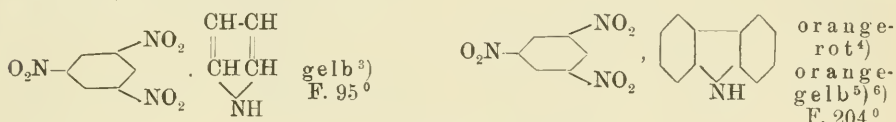
## Mit Azokörpern:



## Mit Azoxykörpern:

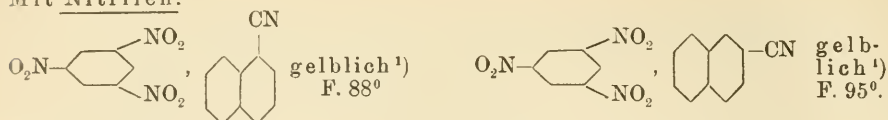


## Mit heterozyklischen Basen:

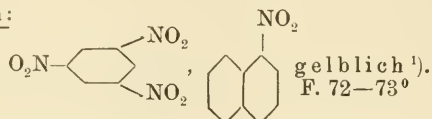


<sup>1)</sup> K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, B. 43, 1764 [1910]; siehe hier auch die tiefrote Verbindung:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ ,  $2\text{N}_2\text{H}_4$ . <sup>2)</sup> J. Meisenheimer u. J. Smolnikoff, B. 53, 368, 369 [1920]. <sup>3)</sup> P. van Romburgh, Rec. 14, 68 [1895]. <sup>4)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. 97, 773; C. 1910, I, 2079. <sup>5)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, G. 43, II, 91; C. 1913, II, 1137. <sup>6)</sup> R. Kremann u. H. Strzelba, M. 42, 167 [1921]. <sup>7)</sup> E. Noetting u. E. O. Sommerhoff, B. 39, 76 [1906] (Mol.-Verh. 2:1). <sup>8)</sup> Mi. Giua u. Ma. Giua, G. 51, I, 313 [1921].

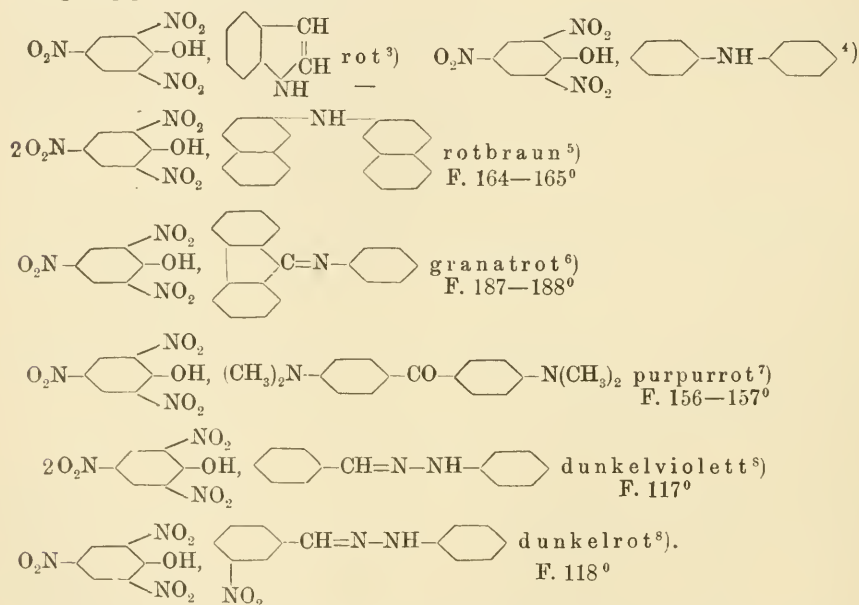
## Mit Nitrilen:



## Mit Nitrokörpern:

i) Verbindungen der Pikrinsäure mit stickstoffhaltigen Substanzen<sup>2)</sup>.

Es sollen hier nur einige Verbindungen angeführt werden, bei denen im Sinne der Ausführungen auf S. 342, 344 Affinitätsabsättigung der Nitrogruppen anzunehmen ist:



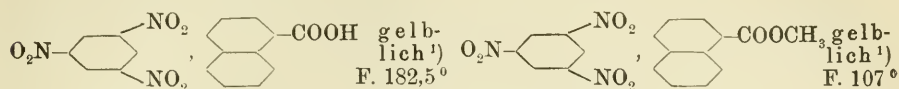
## k) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit Alkoholen, Säuren, Estern, Ketonen und Aldehyden.

## Mit Alkoholen:

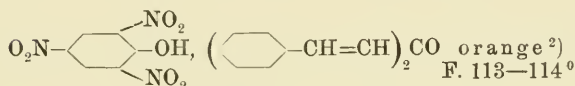
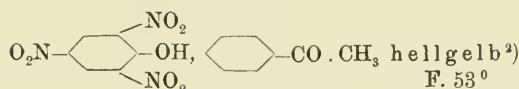
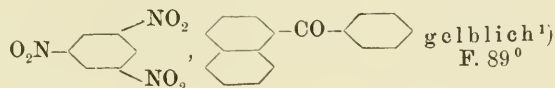
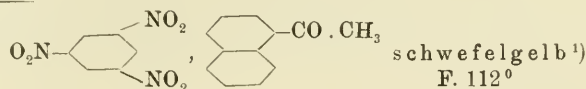


<sup>1)</sup> J. Sudborough, Soc. 109, 1339; C. 1917, I, 950. <sup>2)</sup> Auf die Theorie dieser Additionsprodukte ist ausführlich auf S. 342 eingegangen worden. <sup>3)</sup> A. Baeyer u. H. Caro, B. 10, 1263 [1877]. <sup>4)</sup> R. Kremann u. R. Schädinger, M. 40, 53 [1919]. <sup>5)</sup> G. Benz, B. 16, 20 [1883]. <sup>6)</sup> G. Reddelien, J. pr. [2] 91, 241 [1915]. <sup>7)</sup> W. Fehrmann, B. 20, 2846 [1887]. <sup>8)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, Atti [5] 20, II, 377; C. 1912, I, 129. <sup>9)</sup> R. Kremann, H. Hohl u. R. Müller, M. 42, 199 [1921].

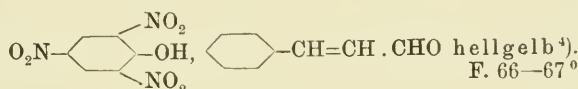
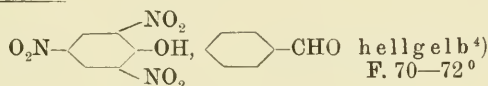
## Mit Säuren und Estern:



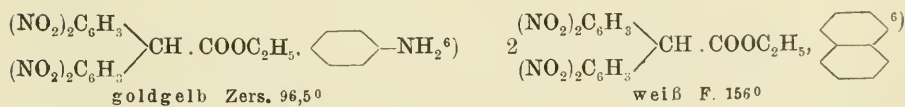
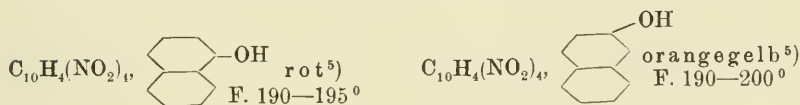
## Mit Ketonen:



## Mit Aldehyden:



## 4. Verbindungen der Tetranitrokörper und des Hexanitroäthans.



<sup>1)</sup> J. Sudborough, Soc. 109, 1339; C. 1917, I, 950. <sup>2)</sup> G. Reddelien, J. pr. [2] 91, 239 ff. [1915]; R. v. Goedike, B. 26, 3046 [1893]. <sup>3)</sup> C. Graebe u. J. Jequier, A. 290, 200 [1896]. <sup>4)</sup> G. Reddelien, J. pr. [2] 91, 239 ff. [1915]; R. v. Goedike, B. 26, 3046 [1893]. <sup>5)</sup> J. Sudborough u. St. H. Beard, Soc. 99, 209; C. 1911, I, 1125. <sup>6)</sup> A. Werner u. A. Summerer, B. 39, 1291, 1292 [1906]. <sup>7)</sup> H. Will, B. 47, 964 [1914].

## 7. Molekülverbindungen sonstiger stickstoffhaltiger Verbindungen<sup>1)</sup>.

Die Vereinigungen von Aminen mit Chinonen, Ketonen, Aldehyden, Karbonsäuren, Estern, Aethern, Alkoholen, Phenolen und Nitrokörpern sind schon in den vorhergehenden Abschnitten besprochen worden. Die Verbindungen der Amine mit Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten werden zweckmäßig bei den Molekülverbindungen der Kohlenwasserstoffe und der organischen Halogenide abgehandelt (siehe die beiden nächsten Abschnitte).

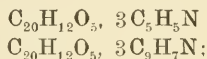
An dieser Stelle sollen zunächst die Molekülverbindungen stickstoffhaltiger Substanzen mit einigen komplizierteren sauerstoffhaltigen Verbindungen, dann die Additionsprodukte des Nitrosodimethylanilins und die Vereinigungen stickstoffhaltiger Substanzen untereinander, insoweit sie sich bisher an anderen Stellen nicht systematisch einordnen lassen, zusammengestellt werden. Ueber die Konstitution dieser recht verschiedenartigen Molekülverbindungen läßt sich vorläufig nichts aussagen.

Eine isolierte Stellung nimmt die Benzidinverbindung des Azetessigesters ein:



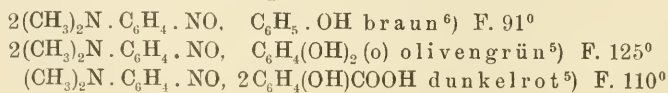
sie ist von Heidrich<sup>2)</sup> beschrieben worden.

O. Fischer und W. Hoffmann<sup>3)</sup> haben farblose Pyridin- und Chinolinverbindungen des Fluoreszeins dargestellt:

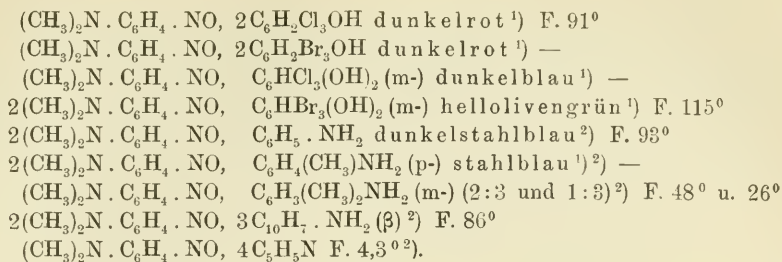


in welcher Beziehung sie zu der orangeroten Fluoreszein-Pyridinverbindung von Oddo und Vassallo<sup>4)</sup> stehen, ist noch ungewiß.

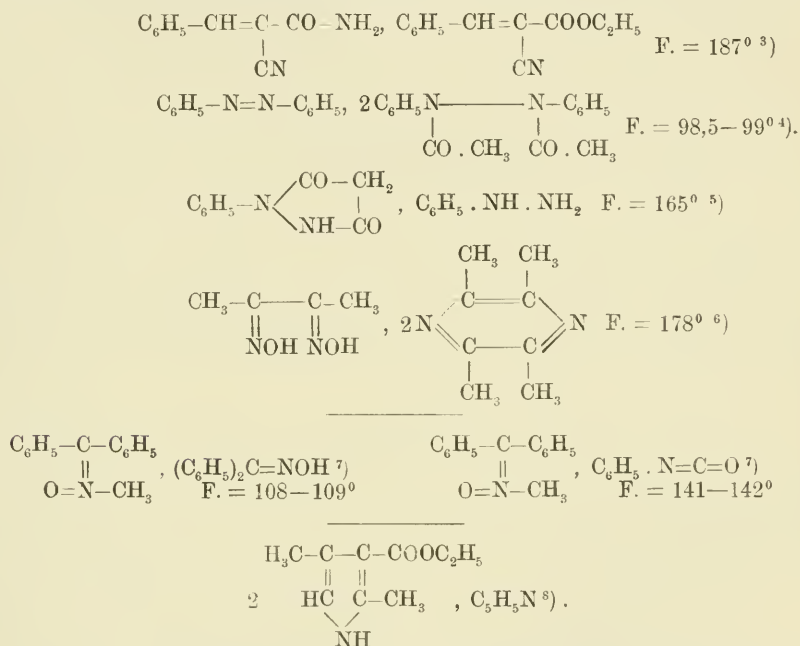
Torrey und Gibson<sup>5)</sup> und R. Kremann<sup>6)</sup> verdanken wir die Darstellung zahlreicher Phenol- und Aminverbindungen des Nitrosodimethylanilins. Sie unterscheiden sich in ihrer Farbe meist wesentlich von dem grüngefärbten freien Nitrosokörper. Ueber ihre Konstitution werden wir erst dann Klarheit haben, wenn auch einfachere Nitrosokörper auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht sind.



<sup>1)</sup> Azobenzol gibt nach R. Kremann u. K. Zechner (M. 46, 171 [1925]) keine Verbindungen mit Benzoesäure, Zimtsäure, Salizylsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Di- und Trichloressigsäure. <sup>2)</sup> K. Heidrich, M. 19, 691 [1898]. <sup>3)</sup> O. Fischer u. W. Hoffmann, B. 47, 1578 [1914]. <sup>4)</sup> B. Oddo u. E. Vassallo, C. 1912, II, 1558. <sup>5)</sup> H. Torrey u. Ch. St. Gibson, Am. 35, 246; C. 1906, I, 1412; die Autoren stellen die Additionsprodukte des Nitrosodimethylanilins den Chinhydronen an die Seite. <sup>6)</sup> R. Kremann, M. 25, 1311 [1904]; M. 25, 1253 [1904]; R. Kremann u. O. Wlk, M. 40, 63 [1919].



Von den Vereinigungen stickstoffhaltiger Verbindungen untereinander gibt die folgende Zusammenstellung eine Auswahl:



Von diesen Additionsprodukten sind zunächst die Verbindungen des Benzophenonoxim-n-methyläthers von Interesse, zumal der isomere O-Methyläther kein Anlagerungsvermögen zeigt. Dann wäre noch die Pyridinverbindung des Dimethylpyrrolkarbonsäureesters zu erwähnen, die nach H. Fischer <sup>8)</sup> voraussehen läßt, daß zahlreiche Pyrrolkörper, wohl auch die der Porphyrinreihe, Molekülverbindungen geben werden; vielleicht gehört zu ihnen der Blutfarbstoff als Verbindung der Farbstoffkomponente Hämochromogen mit dem Eiweißkörper Globin.

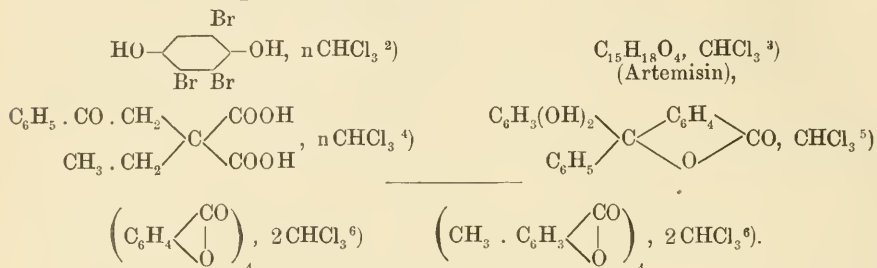
<sup>1) 2)</sup> siehe Fußnote <sup>5) 6)</sup> auf vorhergehender Seite. <sup>3)</sup> E. Fiquet, Beilst. III, Bd. II, 1417. <sup>4)</sup> P. Freundler u. L. Béranger, Beilst. III, Bd. \*IV, 1089. <sup>5)</sup> A. Michaelis u. R. Burmeister, B. **25**, 1512 [1892]. <sup>6)</sup> L. Wolff, A. **264**, 244 [1891]. <sup>7)</sup> L. Semper u. L. Lichtenstadt, B. **51**, 929 [1918]; verbindet sich auch mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Hydrochinon. <sup>8)</sup> H. Fischer u. K. Schneller, H. **128**, 236 [1923].



## 8. Molekülverbindungen organischer Halogenide.

Besonders zahlreich sind die Molekülverbindungen des Chloroforms, welches einen erheblichen Betrag an Restaffinität besitzt.

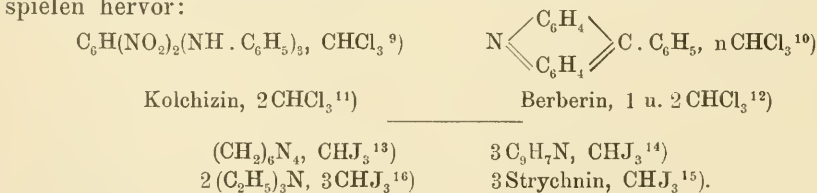
Wir beginnen mit der Aufzählung einiger Chloroformverbindungen sauerstoffhaltiger Substanzen <sup>1)</sup>:



Von diesen Verbindungen bietet das Chloroform-Tetrasalizylid ein besonderes Interesse, da es in der Technik zur Darstellung von reinem Chloroform benutzt wird. Nach einer Angabe von Spallino <sup>7)</sup> verbindet sich Tetrasalizylid auch mit Aethylenbromid, Pyridin und Benzoesäureäthylester.

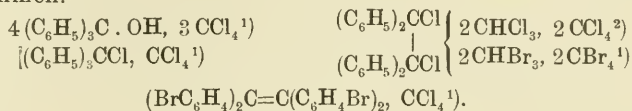
Daß in den flüssigen Mischungen des Chloroforms mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen (Aethern, Estern usw.) nach Weißenberger ganz allgemein Molekülverbindungen enthalten sind, haben wir schon auf S. 312 u. 326 gesehen <sup>8)</sup>.

Die Anlagerungsfähigkeit des Chloroforms (und auch des Jodoforms) an stickstoffhaltige organische Substanzen geht aus folgenden Beispielen hervor:



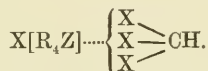
<sup>1)</sup> Chloroformverbindungen von Kohlenwasserstoffen (wie Benzol, Tetrahydronaphthalin usw.) sind bisher nur in Flüssigkeitsgemischen nachgewiesen worden, siehe z. B. G. Weißenberger, R. Henke u. Hedwig Katschinka, Z. a. Ch. **153**, 33 [1926]. <sup>2)</sup> E. Sarauw, A. **209**, 119 [1881]. <sup>3)</sup> P. Bertolo, Beilst. III, Bd. \*III, 456. <sup>4)</sup> A. Dittrich u. C. Paal, B. **21**, 3454 [1888]. <sup>5)</sup> H. v. Pechmann, B. **14**, 1860 [1881]. <sup>6)</sup> R. Anschütz, B. **25**, 3507, 3512 [1892]; R. Anschütz u. G. Schroeter, A. **273**, 97 [1893]; R. Spallino, Ch. Z. **31**, 950 [1907]. <sup>7)</sup> R. Spallino, l. c. <sup>8)</sup> Ueber die Vereinigung des Chloroforms mit Buttersäure siehe G. Weißenberger, R. Henke u. Hedwig Katschinka, Z. a. Ch. **153**, 41 [1926]. <sup>9)</sup> C. L. Jackson u. H. N. Herman, Beilst. III, Bd. IV, 1125. <sup>10)</sup> A. Claus u. J. Beckenkamp, J. pr. (2) **48**, 224 [1893]. <sup>11)</sup> S. Zeisel, M. **7**, 572 [1886]. <sup>12)</sup> Beilst. III, Bd. III, 800. <sup>13)</sup> A. Eichengrün u. L. C. Marquart, R. **29**, 744 [1896]. <sup>14)</sup> O. Rhoussopoulos, B. **16**, 202 [1883]. <sup>15)</sup> L'extraire, J. **1881**, 961. <sup>16)</sup> W. Steinkopf u. R. Bessaritsch, J. pr. (2) **109**, 230 [1925].

Tetrachlorkohlenstoff wird von den bisher erwähnten sauerstoff- und stickstoffhaltigen Substanzen anscheinend nicht addiert; wir kennen aber einige Verbindungen, die nicht nur Chloroform und Bromoform, sondern ebenso leicht Tetrachlorkohlenstoff bzw. Tetrabromkohlenstoff aufnehmen.



Eine in sich geschlossene, große Gruppe von Molekülverbindungen halogenisierter Kohlenwasserstoffe haben wir in den Chloroform-, Bromoform- und Jodoformverbindungen salzartiger Substanzen vor uns. Wir wissen heute, daß sich die verschiedenartigsten Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium- und Sulfoniumsalze, namentlich solche quaternärer bzw. ternärer Natur mit  $\text{CHX}_3$  zu Molekülverbindungen vereinigen können, besonders leicht mit Jodoform, am schwierigsten mit Chloroform.

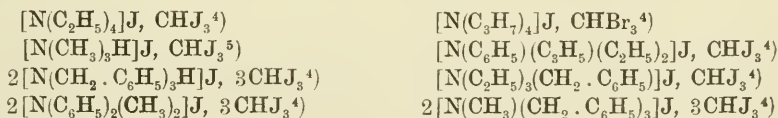
Steinkopf<sup>3)</sup>, dem wir die ausführlichste Arbeit der letzten Jahre auf diesem Gebiete verdanken, glaubt die Vereinigung der Komponenten so auffassen zu sollen, daß Affinitätsabsättigung zwischen dem quaternären Salz und den drei Halogenatomen von  $\text{CHX}_3$  stattfindet, entsprechend der Formel:



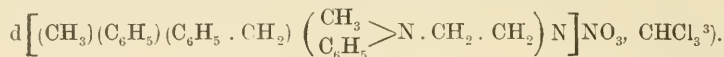
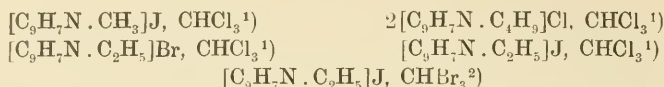
Es werden noch weitere Untersuchungen erforderlich sein, um die Konstitutionsfrage auf diesem schwierigen Gebiet völlig zu klären. Ausgeschlossen erscheint es mir nicht, daß es sich bei diesen  $\text{CHX}_3$ -Verbindungen um doppelsalzartige Gebilde handelt, bei denen die Halogenide  $\text{CHX}_3$  etwa die Rolle von  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  usw. spielen.

In der folgenden Uebersicht von  $\text{CHX}_3$ -Verbindungen salzartiger Substanzen können wir nur eine kleine Auswahl des bisher bekannten experimentellen Materials geben:

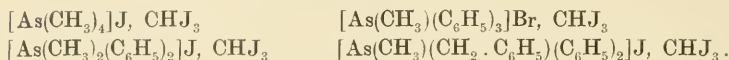
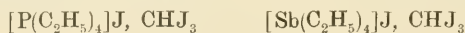
#### Ammoniumsalze.



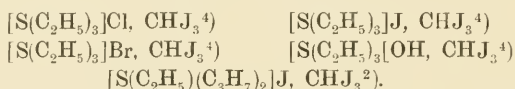
<sup>1)</sup> J. Norris, C. 1916, I, 1030. <sup>2)</sup> J. Norris, R. M. Thomas u. B. M. Brown, B. 43, 2950 [1910]. <sup>3)</sup> W. Steinkopf u. G. Schwen, B. 54, 2969 [1921]; W. Steinkopf u. R. Bessaritsch, J. pr. [2] 109, 230 [1925]. <sup>4)</sup> W. Steinkopf u. G. Schwen, B. 54, 2969 [1921]; W. Steinkopf u. R. Bessaritsch, J. pr. [2] 109, 230 [1925]. <sup>5)</sup> A. Einhorn u. A. Prettnner, A. 334, 210 [1904].



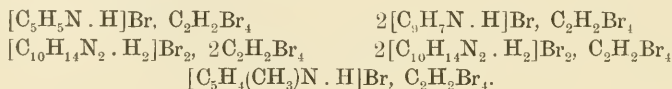
Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumsalze<sup>2)</sup>.



Sulfoniumsalze.



In jüngster Zeit hat Fulton<sup>5)</sup> eine Reihe von Vereinigungen des Azetylentetrabromids mit Ammoniumsalzen beschrieben, die sich völlig den Chloroform-, Bromoform- und Jodoformverbindungen salzartiger Substanzen anschließen:

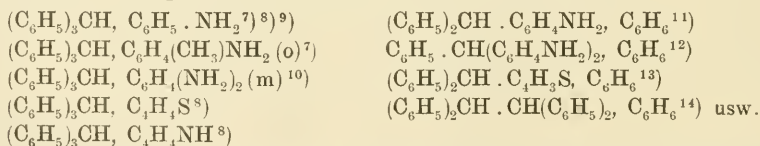


## 9. Molekülverbindungen der Kohlenwasserstoffe.

Die bekannteste Verbindung zweier Kohlenwasserstoffe untereinander ist die Vereinigung von Triphenylmethan und Benzol:



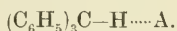
der sich noch die folgenden Additionsprodukte anschließen:



Alle diese Verbindungen gehören unzweifelhaft demselben Konstitutionstypus an, wie schon daraus hervorgeht, daß nach Hartley und Thomas<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> Emil Jacobsen, Dissertation, Zürich 1908. <sup>2)</sup> siehe Fußnote <sup>4)</sup> auf vorhergehender Seite. <sup>3)</sup> E. Wedekind u. H. Utke, B. 58, 1303 [1925]. <sup>4)</sup> Farnefabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld, C. 1898, II, 524. <sup>5)</sup> J. D. Fulton, C. 1926, I, 2694. <sup>6)</sup> R. Anschütz, A. 235, 208 [1886]. <sup>7)</sup> A. Werner u. A. Summerer, B. 39, 1289 [1906]. <sup>8)</sup> H. Hartley u. N. G. Thomas, C. 1906, I, 1615; 1906, II, 954. <sup>9)</sup> R. Kremann, F. Odelga u. O. Zawodsky, M. 42, 117 [1921]. <sup>10)</sup> R. Kremann u. O. Mauermann, M. 43, 321 [1922]; H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, J. pr. [2], 112, 187 [1926]. <sup>11)</sup> Beilst. III, Bd. II, 641. <sup>12)</sup> Beilst. III, Bd. IV, 1042. <sup>13)</sup> W. Levi, B. 19, 1625 [1836]. <sup>14)</sup> R. Anschütz, A. 235, 211 [1886].

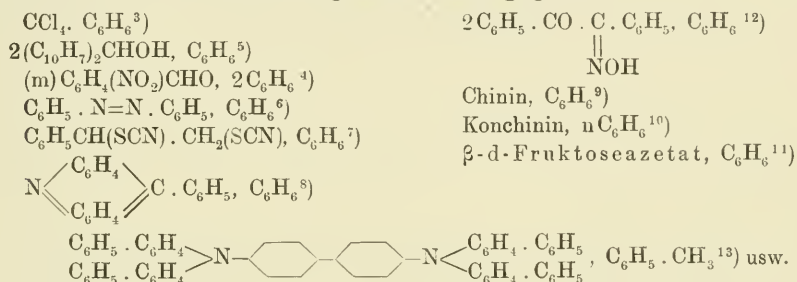
die Benzol-, Thiophen-, Pyrrol- und Anilinverbindungen des Triphenylmethans, die sämtlich rhombisch kristallisieren, isomorph zueinander sind. Werner<sup>1)</sup> vermutet, daß die gegenseitige Bindung der Komponenten durch eine Nebenvalenzkraft erfolgt, die von dem Wasserstoffatom der CH-Gruppe des Triphenylmethans ausgeht:



Der ungesättigte Charakter dieses Wasserstoffatoms kommt nach Werners Ansicht dadurch zustande, daß die drei Phenylreste so viel Affinität des zentralen Kohlenstoffatoms für sich beanspruchen, daß nur noch ein Teil der Affinität des Wasserstoffatoms vom zentralen Kohlenstoffatom abgesättigt werden kann.

Kremanns Versuche, auch Diphenylmethan mit aromatischen Aminen zu vereinigen, verliefen sämtlich ergebnislos<sup>2)</sup>.

Von den zahlreichen weiteren Benzolverbindungen organischer Substanzen seien nur die folgenden herausgegriffen:



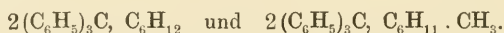
Hingewiesen sei noch auf die wichtigen Vereinigungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Chinonen und Nitrokörpern, die schon weiter oben besprochen worden sind.

Ein besonders stark ausgeprägtes Additionsvermögen besitzt das stark ungesättigte Triphenylmethyl<sup>14)</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ . So vermag Triphenylmethyl die verschiedenartigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Aethylbenzol und o-, m-, p-Xylol anzulagern, wobei in den stets kristallinen, recht stabilen Verbindungen auf 2 Moleküle Triphenylmethyl immer 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs kommt<sup>15)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Werner, B. **39**, 1278 [1906]. <sup>2)</sup> R. Kremann u. J. Fritsch, M. **41**, 631 [1920]. <sup>3)</sup> E. Baud, A. ch. (8) **29**, 136 [1913]. <sup>4)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. **45**, 905 [1912]. <sup>5)</sup> A. E. Tschitschibabin u. O. Magidson, C. **1915**, I, 1123. <sup>6)</sup> G. A. Schmidt, B. **5**, 1106 [1872]. <sup>7)</sup> A. Nagel, A. **216**, 325 [1883]. <sup>8)</sup> Beilst. III, Bd. IV, 467. <sup>9)</sup> A. C. jun. Oudemans, J. **1874**, 867. <sup>10)</sup> C. H. Wood u. E. L. Barret, J. **1883**, 1348. <sup>11)</sup> F. M. Jaeger, C. **1918**, I, 183. <sup>12)</sup> K. v. Auwers u. V. Meyer, B. **22**, 543 [1889]. <sup>13)</sup> J. Piccard, Privatmitteilung. <sup>14)</sup> Ob den betreffenden Molekülverbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  oder aber  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zugrunde liegt, ist noch ungewiß. <sup>15)</sup> M. Gomborg u. L. H. Cone, B. **38**, 1335 [1905].



Daß auch Aethylenkohlenwasserstoffe vom Triphenylmethyl aufgenommen werden, zeigt die Existenz der Amylenverbindung  $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , die sehr schön kristallisiert. Besonders wichtig aber ist der Befund <sup>1)</sup>, daß selbst Grenzkohlenwasserstoffe addiert werden, so daß auch diese, trotzdem sie lauter einfache Bindungen enthalten, noch geringe Beträge an freier Affinität besitzen. Zwar verbindet sich Hexan nicht mit Triphenylmethyl, dagegen können Heptan, Oktan und Dekan an diesen Kohlenwasserstoff angelagert werden. Die Zusammensetzung der Verbindung mit Dekan, die aber nicht immer erhalten werden konnte, ist  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . Zyklohexan und Methylzyklohexan geben Additionsprodukte der Formeln:



Wir haben also im Triphenylmethyl ein Mittel an der Hand, um in organischen Verbindungen kleinste freie Affinitätsbeträge nachzuweisen.

Besonders stabile Additionsprodukte, die sich selbst im Vakuum nur langsam zersetzen, gibt Triphenylmethyl mit Estern <sup>2)</sup>, von denen sich nur Methylformiat und Aethylformiat indifferent verhalten. Die Zusammensetzung der Verbindungen mit Monokarbonsäureestern entspricht immer der Formel  $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}, \text{R} \cdot \text{COOR}'$ ; auch die Verbindungen mit Estern der Dikarbonsäuren enthalten im allgemeinen auf 1 Molekül Ester 2 Moleküle Triphenylmethyl.

## 10. Die Bedeutung der organischen Molekülverbindungen für die Theorie der Adsorption, der Lösung und der Kristallstruktur.

Durch ein eingehendes Studium der organischen Molekülverbindungen können wir manchen Aufschluß über die Natur der Adsorptionen, der Lösungen und der Kristalle erhalten.

### a) Zur Theorie der Adsorption.

Lange Zeit hindurch hat man sich bei dem Studium der Adsorptionserscheinungen im wesentlichen damit begnügt, die Gültigkeit der sog. Adsorptionsisotherme:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{1/n}$$

( $c$  = Konzentration des gelösten Stoffes bzw. der gasförmigen Phase,  $x$  = adsorbierte Stoffmenge,  $m$  = Gewichtsmenge des Adsorbens,  $\alpha$  und  $n$  = Konstanten) nachzuweisen; man glaubte damit die Adsorption genügend charakterisiert zu haben.

Neuerdings macht sich aber mehr und mehr das Bedürfnis geltend, einen tieferen Einblick in das Wesen der Adsorption zu erhalten, als es

<sup>1)</sup> M. Gomberg u. C. S. Schoepfle, C. 1916, I, 470.    <sup>2)</sup> M. Gomberg u. L. H. Cone, B. 38, 1535 [1905].



mit Hilfe der Adsorptionsisotherme möglich ist; man findet, daß man unter der Bezeichnung Adsorption grundverschiedene Erscheinungen zusammengefaßt hat, deren Entwirrung noch viele experimentelle und theoretische Arbeit erfordern wird.

Zsigmondy<sup>1)</sup> schlägt vor, als allgemeinen Begriff auf diesem Gebiete das Wort Sorption zu wählen und nur diejenigen Vorgänge als Adsorptionserscheinungen zu bezeichnen, die sich wirklich an der Oberfläche eines Körpers abspielen; dagegen sollen die Vorgänge, bei denen der sorbierte Stoff in die Gelwände bzw. in die obersten Schichten eines festen Stoffes eindringt, Absorptionen genannt werden. Ganz abtrennen möchte er die Kapillarwirkungen.

Bei dem Vorgang der Adsorption unterscheidet er vor allem die eigentliche (echte) Adsorption, die in einer bloßen Anziehung von Gasmolekülen oder Molekülen des gelösten Stoffes von der Oberfläche eines Körpers (Primärteilchens) besteht, und die chemische Adsorption, bei der an einer Oberfläche eine echte chemische Reaktion (etwa Bildung von Chlorsilber an der Oberfläche von Silber bei der Einwirkung von Chlor) einsetzt.

Während so Zsigmondy bei den eigentlichen Adsorptionen chemischen Kräften keine größere Bedeutung zuzuschreiben scheint, mehren sich in jüngerer Zeit die Stimmen, welche gerade den chemischen Charakter der Adsorptionen mehr als bisher berücksichtigt wissen wollen.

So machen Rheinboldt und Wedekind<sup>2)</sup> auf Grund ihres Befundes, daß im allgemeinen Substrate von saurem Charakter durch basische Farbstoffe, solche von basischem Charakter aber durch saure Farbstoffe angefärbt werden, für den Färbeprozess die an der Oberfläche kristallisierter Substanzen vorhandenen unabgesättigten Gitterkräfte<sup>3)</sup> verantwortlich.

Pfeiffer und Angern<sup>4)</sup> ziehen aus der Tatsache, daß die Bausteine der Wolle und Seide, die Aminosäuren und die Dioxopiperazine, wohl charakterisierte Molekülverbindungen mit Azofarbstoffen verschiedenster Art geben, den Schluß, daß es sich beim Anfärben der Seide und Wolle um die Bildung von Molekülverbindungen zwischen Faser und Farbstoff handelt, so daß nach ihnen die Adsorptionskräfte der Wolle und Seide den Nebenvalenzkräften zum mindesten sehr nahe stehen.

Auf ganz ähnlicher Grundlage deutet Bergmann<sup>5)</sup> die bekannte blaue Jodstärkereaktion. Er konnte tiefgefärbte, echte Molekülverbindungen von  $KJ_n$  mit Zykloazetalverbindungen herstellen, und nimmt daher an,

---

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie, I Allgem. Teil: Aufl. V [1925]. <sup>2)</sup> H. Rheinboldt u. E. Wedekind, Kolloidchem. Beihefte 17, 118 [1923]. <sup>3)</sup> Diese Gitterkräfte entsprechen weitgehend den gewöhnlichen Nebenvalenzkräften. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer u. Olga Angern, Ang. 39, 253 [1926]. <sup>5)</sup> M. Bergmann u. M. Gierth, A. 448, 59 [1926].

daß sich bei der Jodstärkereaktion  $KJ_n$ -Moleküle chemisch an die in der Oberfläche der kleinen Stärketeilchen befindlichen Stärkemoleküle binden.

Nach Ruff und Hohlfeld <sup>1)</sup> verläuft die Adsorption an aktive Kohle in mehreren Stufen; diese sind durch bestimmte Molekülzahlen gekennzeichnet, deren Verhältnisse nur geringe, aber leicht deutbare Abweichungen von der Ganzzahligkeit aufweisen. Für Ruff und Hohlfeld ist daher die Adsorption an aktive Kohle direkt ein Sonderfall der chemischen Molekülkomplexbildung, bei der die aktiven Gruppen der Oberfläche die Rolle von Zentralmolekülen spielen.

Auch für Langmuir <sup>2)</sup> sind die Adsorptionskräfte von derselben Art wie die Kräfte, die zu chemischen Verbindungen führen. Verantwortlich für die Adsorption sind nach ihm Restvalenzkräfte, die sich an der Kristalloberfläche befinden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß zwischen den einzelnen angeführten Forschern weitgehende Uebereinstimmung in der Auffassung der Natur der Adsorptionskräfte besteht <sup>3)</sup>.

Alle betonen den chemischen Charakter der Adsorption, der zweifellos immer dann angenommen werden muß, wenn die Adsorption eine spezifische ist. Sicher existieren aber auch Fälle, bei denen wir mit der Annahme unspezifischer physikalischer Anziehungskräfte auskommen, so z. B. bei der Adsorption indifferenten Gase an festen Oberflächen. Zwischen der „rein physikalischen“ und der „rein chemischen“ Adsorption wird es sicherlich alle nur denkbaren Uebergänge geben.

Daß die bei den Adsorptionen tätigen chemischen Kräfte allgemein den Nebenvalenzkräften (Restaffinitäten) zugeordnet werden, also denjenigen Kräften, die bei der Bildung von Molekülverbindungen in Betracht kommen, erscheint durchaus sachgemäß.

Die von Langmuir und von Paneth <sup>4)</sup> bewiesene Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht auf der Oberfläche des Substrats steht in gutem Einklang mit der chemischen Theorie der Adsorption. Auch läßt sich durch diese Theorie die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme ohne weiteres verständlich machen.

Pfeiffer und Angern <sup>5)</sup> schreiben hierüber bei der Erörterung der Vorgänge beim Anfärben von Wolle und Seide (siehe auch weiter oben) etwa folgendes: In verdünnten Farbstofflösungen können die einzelnen nur

---

<sup>1)</sup> O. Ruff u. E. Hohlfeld, Kolloid-Zeitschr. **36**, 23 [1925]. <sup>2)</sup> J. Langmuir, Am. Soc. **38**, 2267 [1916]; **39**, 1883 [1917]; **40**, 1361 [1918]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu auch die Versuche und Betrachtungen von W. Pauli. <sup>4)</sup> F. Paneth u. W. Thiman, B. **57**, 1215; F. Paneth u. W. Vorwerk, Ph. Ch. **101**, 445, 480 [1922]; F. Paneth u. A. Radu, B. **57**, 1221 [1924]. <sup>5)</sup> P. Pfeiffer u. Olga Angern, Ang. **39**, 253 [1926].

in relativ geringer Zahl vorhandenen Farbstoffmoleküle durch mehrere benachbarte Affinitätsfelder des Substrats, also recht stark gebunden werden. Vergrößern wir nun die Konzentration der Flotte, so müssen sich die einzelnen Farbstoffmoleküle auf immer weniger anlagerungsfähige Gruppen verteilen, bis schließlich auf jedes Farbstoffmolekül nur noch ein einziges Affinitätsfeld kommt, die Bindung also relativ schwach wird. Damit hat aber die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme, nach der aus verdünnten Lösungen relativ viel, aus konzentrierten Lösungen relativ wenig vom gelösten Stoff adsorbiert wird, eine einfache Deutung gefunden; denn je fester der Farbstoff gebunden wird, um so größer wird seine Tendenz sein, aus der Lösung auf die Faser zu gehen.

Der gleichen Ansicht wie Pfeiffer und Angern sind auch Bergmann und Gierth<sup>1)</sup>.

Nach Zsigmondy schließen sich an die oberflächlichen Adsorptionen die Absorptionen an, bei denen die Moleküle des sorbierten Stoffes in das Innere der Oberflächenschicht des Substrats eindringen. Auch für sie gelten ohne weiteres die obigen Betrachtungen.

Denken wir uns nun, daß die ursprünglich gasförmigen oder gelösten Fremdmoleküle das Substrat ganz durchdringen, so kommen wir zu Erscheinungen, die man nicht mehr zu den Sorptionen rechnen wird, obgleich auch für sie vielfach die Adsorptionsisotherme gilt. Kurt H. Meyer<sup>2)</sup> und seine Mitarbeiter haben solche gleichmäßigen Durchdringungen beim Studium von Färbevorgängen aufgefunden und eingehend studiert. Wir müssen nach ihnen bei diesen Durchdringungen zwei Fälle unterscheiden, indem entweder Lösungen oder aber chemische Verbindungen (Molekülverbindungen) entstehen. Für jeden dieser Fälle sei hier ein Beispiel gegeben:

Beim Anfärben der Azetatseide löst sich der Farbstoff im allgemeinen ganz homogen in der Faser auf<sup>3)</sup>, die sich gegenüber dem Farbstoff wie ein flüssiges Lösungsmittel verhält. Für die Verteilung des Farbstoffs zwischen Flotte und Faser gilt der Verteilungssatz<sup>4)</sup>:

$$\frac{C_{Az}}{C_w} = k:$$

stöchiometrische Beziehungen irgendwelcher Art treten hier nicht auf.

Ganz anders aber verläuft das Anfärben der Wolle mit sauren Farbstoffen. Lassen wir die verschiedenartigsten Säuren und sauren Farbstoffe (HCl, HClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, 2,6-Naphtolsulfons., Orange I usw.) auf Wolle einwirken, so dringt zwar auch hier die Fremdschubstanz gleich-

<sup>1)</sup> l. c. <sup>2)</sup> Kurt H. Meyer u. Mitarbeiter, Melliauds Textilberichte 1925 u. 1926; Naturw. 15, 129 [1927]. <sup>3)</sup> Methylenblau und Diamantgrün lagern sich aber oberflächlich an die Faser an. <sup>4)</sup> C<sub>Az</sub> = Konzentration des Farbstoffs in der Azetatseide, C<sub>w</sub> = Konzentration des Farbstoffs im Wasser.

mäßig in die Faser ein, aber unter Ausbildung salzartiger Molekülverbindungen. Denn eine bestimmte Gewichtsmenge Wolle bindet im Maximum stets äquivalente Mengen der sauren Substanzen, ganz unabhängig von ihrer Molekulargröße und ihrer chemischen Natur.

Für die bekannte Tatsache, daß für das Anfärben der Wolle die Adsorptionsisotherme gilt (obgleich es sich doch, wie wir jetzt wissen, in vielen Fällen um keine Oberflächenerscheinung handelt), gibt Kurt H. Meyer die folgende einfache Erklärung: Durch die Säuren und sauren Farbstoffe werden zunächst die relativ stark basischen primären Aminogruppen der Wolle abgesättigt; dann erst kommen die schwächer basischen Gruppen an die Reihe, so daß also aus verdünnten Säurelösungen ein größerer Prozentsatz an Säure aufgenommen wird als aus konzentrierteren.

Der letztgenannten Tatsachengruppe (Anfärben der Wolle) stehen die Quellungserscheinungen einigermaßen nahe; sie sind mit besonderem Erfolg von Knoevenagel<sup>1)</sup> untersucht worden. Knoevenagel fand, daß bei der Quellung der Azetylzellulose durch Wasser, Alkohol, Benzol usw. von einer bestimmten Gewichtsmenge Azetylzellulose stets die gleiche Menge eines Quellungsmittels aufgenommen wird, unabhängig davon, ob das betreffende Quellungsmittel in reinem Zustand vorliegt oder aber mit einer indifferenten Substanz, die selbst nicht quellend wirkt, verdünnt ist.

Es gilt also bei diesen Quellungen das Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte, so daß Knoevenagel den Schluß zieht, daß sich bei den Quellungserscheinungen der Azetylzellulose chemische Verbindungen zwischen den Molekülen der Faser und den Molekülen des Quellungsmittels bilden, die vielleicht von noch höherer Ordnung als die gewöhnlichen Molekülverbindungen sind.

### b) Zur Theorie der Lösungen.

Ueber die chemische Natur der Lösungen sind wir noch recht wenig unterrichtet. Zwar scheint festzustehen, daß die einzelnen Komponenten der Lösungen chemische Verbindungen miteinander geben, sog. Solvate; wie diese aber beschaffen sind, darüber können wir höchstens in Einzelfällen Auskunft geben. In vielen Lösungen sind jedenfalls echte chemische Verbindungen der Komponenten, also echte Molekülverbindungen, enthalten, die den stöchiometrischen Gesetzen gehorchen. Außerdem werden aber in den Lösungen auch ganz lockere Vereinigungen der Komponenten, die wir Halbverbindungen nennen wollen, vorhanden sein; die Moleküle der Komponenten und der echten Molekülverbindungen

---

<sup>1)</sup> F. Knoevenagel. J. Hogrefe u. F. Mertens, Kolloïdchem. Beihefte 16, 180 [1922].



müssen ja mit den Nachbarmolekülen in irgendwelcher Bindung stehen, die mit immer mehr abnehmender Affinität über die erste Sphäre in die zweite und dritte usw. hinübergreift, ohne daß eine bestimmte, eindeutige Grenze angegeben werden kann. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Kräften, die zu echten Molekülverbindungen und denen, die zu den letzterwähnten Vereinigungen (Halbverbindungen) führen, besteht sicher nicht.

Die Lösungen sind so als Gleichgewichtssysteme zwischen Molekülverbindungen verschiedenster Art aufzufassen (echten Verbindungen und Halbverbindungen), deren nähere Beschaffenheit von Fall zu Fall eine verschiedenartige sein wird.

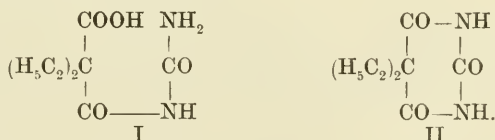
Da unser Buch nur die organischen Molekülverbindungen umfaßt, so wollen wir uns in den folgenden kurzen Darlegungen darauf beschränken, einige Tatsachen aus dem Gebiete organischer Lösungen zu erfahren; auf die so eingehend studierten wäßrigen Salzlösungen und die Theorie der Ionenhydrate können wir hier nicht eingehen.

Aus unserer Grundauffassung über die Natur der Lösungen müssen wir den Schluß ziehen, daß die gegenseitige Löslichkeit organischer Verbindungen aufs engste mit der Lokalisation und der spezifischen Natur der Restaffinitäten der Komponenten zusammenhängt, so daß es möglich sein muß, auf Grund unserer Kenntnisse von der Natur der Molekülverbindungen Voraussagen über die mehr oder minder große gegenseitige Löslichkeit organischer Verbindungen zu machen. Vor allem muß sich bestimmen lassen, nach welcher Richtung sich die Löslichkeit eines Stoffes in einem bestimmten zweiten Stoff verschiebt, wenn man die Hauptzentren seiner Restaffinitäten systematisch abändert.

Allgemeine Untersuchungen dieser Art, die meiner Ansicht nach von grundlegender Bedeutung wären, liegen noch nicht vor; doch sei hier auf eine wichtige Arbeit von W. Schoeller<sup>1)</sup> hingewiesen, in der ein pharmakologisch interessanter Einzelfall erläutert wird.

Essigsäure löst sich ausgezeichnet in Wasser, weil das in ihm vorhandene saure H-Atom ein starkes Additionszentrum für Wassermoleküle ist; da das Hydratationszentrum dem Essigsäureäthylester fehlt, so ist seine Wasserlöslichkeit nur gering.

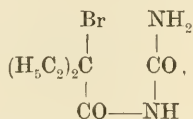
Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen dem offenen Ureid I und dem zyklischen Ureid II (Veronal):



<sup>1)</sup> W. Schoeller, Ang. 36, 238 [1923].



Da das offene Ureid zwei Hydratationszentren ( $\text{NH}_2$  und  $\text{COOH}$ ) besitzt, die dem Veronal fehlen, so wird bei der Verteilung des offenen Ureids zwischen Wasser und Lipoid das Wasser, bei der Verteilung des Veronals zwischen Wasser und Lipoid das Lipoid bevorzugt, so daß das offene Ureid im Gegensatz zum zyklischen keine narkotischen Wirkungen besitzt. Diese kommen aber zum Vorschein, wenn man die Karboxylgruppe durch ein Bromatom ersetzt, also zu der bromierten Verbindung:



dem Adalin, übergeht, welches relativ schwer in Wasser, aber genügend gut in Lipoiden löslich ist, so daß es ein brauchbares Narkotikum darstellt.

Sehr wichtig für die Theorie organischer Lösungen scheinen die systematischen, aber noch nicht abgeschlossenen Arbeiten von Weißenberger und von Scheibe zu werden.

Weißenberger <sup>1)</sup> bestimmt die Dampfdruckkurven von Lösungen organischer Verbindungen, deren eine Komponente relativ leicht flüchtig ist. Er zeigt, wie man aus den Differenzen, welche die theoretisch berechneten und die praktisch gefundenen Dampfdrucke zeigen, Rückschlüsse auf die Existenz bzw. Nichtexistenz stöchiometrisch eindeutig zusammengesetzter Molekülverbindungen der Lösungsgenossen ziehen kann. Auf die Resultate der Weißenbergerschen Arbeiten ist schon mehrfach bei der systematischen Besprechung der einzelnen Klassen organischer Molekülverbindungen hingewiesen worden, da ihre Bedeutung nicht nur in der Erweiterung unserer Kenntnisse über die Natur der Lösungen liegt, sondern vor allem auch in der wesentlichen Förderung der Systematik der organischen Molekülverbindungen.

Scheibes <sup>2)</sup> Arbeiten beschäftigen sich mit der Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der Natur der Lösungsmittel. Die Lösungsmittel üben im allgemeinen einen derartig starken und charakteristischen Einfluß auf die Absorptionskurven aus (Verschiebung der Maxima nach längeren oder kürzeren Wellen), daß das Studium der Lichtabsorption ein wichtiges Mittel zur Aufklärung der Natur der Lösungen zu werden verspricht.

Vielfach ist es möglich, durch einfaches Beobachten der Farbenänderungen beim Zusammengeben der Komponenten Aussagen über die Natur der betreffenden Lösungen zu machen. So müssen wir aus der Tatsache, daß sich die beiden farblosen Verbindungen Anilin und Nitrobenzol rot ineinander lösen (ohne daß Zersetzung erfolgt), unbedingt den Schluß

<sup>1)</sup> Literatur siehe weiter oben bei den einzelnen Klassen rein organischer Molekülverbindungen. <sup>2)</sup> G. Scheibe, B. 58, 586 [1925]; 59, 1321 [1926].

ziehen, daß in der gegenseitigen Lösung von Anilin und Nitrobenzol eine Molekülverbindung der beiden Komponenten enthalten ist, zumal sich aus Anilin und dinitrierten und trinitrierten Kohlenwasserstoffen solche farbige Molekülverbindungen in kristallisierter Form isolieren lassen.

Derartige Farbenerscheinungen treten in der organischen Chemie außerordentlich häufig auf; sie sind aber für die Theorie der Lösungen bisher nicht verwertet worden. Sie haben im wesentlichen dazu gedient, die Frage nach der Konstitution der farbigen organischen Molekülverbindungen zu fördern, und sind daher weiter oben besprochen worden (siehe die Theorie der Chinhydrone, der Molekülverbindungen der Nitrokörper, der Halochromieerscheinungen usw.).

### c) Zur Kristallstruktur organischer Verbindungen.

Sehen wir von organischen Verbindungen salzartigen Charakters ab, so haben die kristallisierten organischen Verbindungen sämtlich Molekül-gitterstruktur, indem bei ihnen die einzelnen Gitterpunkte so durch Atome besetzt sind, daß in sich geschlossene Moleküle entstehen.

Diese Theorie des Kristallaufbaus legt den Gedanken nahe, daß die in den Kristallen organischer Verbindungen zwischen den einzelnen Molekülen wirksamen Gitterkräfte ihrem Wesen nach identisch mit denjenigen Kräften sind, die als sog. Nebervalenzkräfte in den organischen Molekülverbindungen die Komponenten aneinander ketten. Es ist daher zu erwarten, daß ein eingehendes Studium der organischen Molekülverbindungen auch einen wesentlichen Beitrag zur Kristallstrukturlehre liefern wird. Je weiter unsere Kenntnisse über die Lokalisation und die spezifische Wirkung der Restaffinitäten organischer Verbindungen vorwärts schreiten, um so tiefer werden wir in das Verständnis der Eigenschaften organischer Kristalle eindringen.

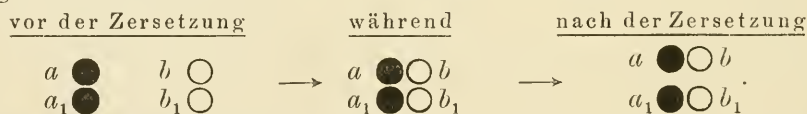
Schon heute können wir sagen, daß die Tatsache der relativ leichten Schmelzbarkeit der meisten organischen Verbindungen, die ja in schroffem Gegensatz zu der schweren Schmelzbarkeit salzartiger Verbindungen steht, darin ihre einfache Erklärung findet, daß die Nebervalenzkräfte, welche organische Moleküle aneinander binden, im allgemeinen relativ schwache sind. Bei streng vergleichbaren organischen Verbindungen werden sich aus der Lage der Schmelzpunkte direkt Rückschlüsse auf die relative Größe der Kristallstrukturkräfte, also der Restaffinitäten (Molekularaffinitäten) ziehen lassen.

Leider ist aber das experimentelle Material auf diesem Gebiet, vor allem auf dem Gebiet der für das Verständnis der Kristallstrukturen so besonders wichtigen aus gleichen Komponenten aufgebauten Molekülverbindungen, zu denen die sog. Assoziationen gehören, noch viel zu gering, um auf Einzelheiten eingehen zu können.

## IV. Ueber den Mechanismus chemischer Reaktionen.

Da die chemischen Kräfte nur in Entfernungen von atomaren und molekularen Dimensionen wirken, so liegt die Annahme nahe, daß zwei Moleküle, die miteinander in Reaktion treten, sich zunächst aneinander anlagern, worauf dann in der so entstandenen Molekülverbindung, von Reddelien „Vorverbindung“ genannt, intramolekular die eigentliche Reaktion einsetzt. Die Existenz solcher Vorverbindungen kann natürlich so ephemerer Natur sein, daß alle Bemühungen sie zu isolieren scheitern müssen. Immerhin ist es schon in einer ganzen Anzahl von Fällen gelungen, die theoretisch erwarteten Zwischenprodukte zu fassen.

Es ist sicherlich von Interesse, daß eine solche Ansicht über den Verlauf chemischer Reaktionen schon von Kekulé geäußert und an einer Reihe von Beispielen näher erläutert worden ist; er spricht sich in seinem Lehrbuch (Bd. I, 142)<sup>1)</sup> folgendermaßen aus: Wenn zwei Moleküle aufeinander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der Affinität, an und lagern sich aneinander; das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann häufig, daß Atome in engsten Zusammenhang kommen, die vorher verschiedenen Molekülen angehört hatten. Deshalb zerfällt die Atomgruppe, welche, nach einer Richtung geteilt, sich aneinander gelagert hatte, so, daß jetzt Teilung nach anderer Richtung stattfindet, z. B.:



Neuerdings scheint sich ein wesentlicher Fortschritt in der Auffassung des Verlaufs chemischer Reaktionen durch das nähere Studium der „Waldenschen Umkehrung“ anzubahnen. Die jetzt vorliegenden Theorien über den Mechanismus dieser eigenartigen Umwandlung lassen so viel mit Sicherheit erkennen, daß bei Ersatzreaktionen den einzelnen Oberflächenteilen des Kohlenstoffatoms, an dem die Substitution stattfindet, ein maßgebender Einfluß auf das Endresultat zukommt (siehe weiter unten).

Im folgenden sollen nun die wichtigsten Reaktionen, bei denen Molekülverbindungen als Zwischenprodukte isoliert werden konnten, näher be-

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Kekulé, A. **106**, 140 [1858]; J. H. van't Hoff, Ansichten über organische Chemie I, 225, 244 [1881].

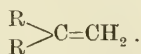
sprochen werden, und zwar zunächst solche, bei denen Katalysatoren nicht beteiligt sind, bzw. für unsere Betrachtungen, bisher wenigstens, keine wesentliche Rolle spielen. Den Abschluß dieses Kapitels bildet eine Erörterung der Theorie der Waldenschen Umkehrung. In einem zweiten Abschnitt soll dann noch kurz auf die Bedeutung der Molekülverbindungen für das Verständnis katalytischer Reaktionen hingewiesen werden.

## 1. Molekülverbindungen als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen.

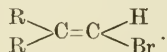
Die einfachsten chemischen Reaktionen, bei denen sich in erster Phase Molekülverbindungen bilden können, sind die bimolekularen, also die Reaktionen zwischen je zwei Molekülen gleicher oder verschiedener Art; sie sind am weitesten aufgeklärt und sollen daher zuerst besprochen werden. Dann folgen einige trimolekulare Reaktionen. Bei diesen sollten im allgemeinen ternäre Molekülverbindungen als Vorverbindungen auftreten; so sollten bei den Kondensationsreaktionen unter dem wasserabspaltenden Einfluß der Schwefelsäure Verbindungen zwischen den beiden organischen Komponenten und der Schwefelsäure, oder bei der Bildung der Amino-chinone Vereinigungen zwischen dem Chinon, dem Amin und dem Oxydationsmittel entstehen. In diesen Fällen sind jedoch, wenn wir von einigen Synthesen mit Hilfe von Metallsalzen absehen, die erst bei den katalytisch beeinflussten Vorgängen besprochen werden sollen, bisher im günstigsten Falle binäre Systeme isoliert worden.

### a) Halogenisierungen.

Ein definitives, allgemeines Bild über die Einwirkung von Halogen auf Aethylenverbindungen offener und zyklischer Art zu geben, ist noch nicht möglich. Herausgegriffen seien zwei Spezialfälle, bei denen es sich um die Bildung von Substitutionsprodukten handelt. Der erste Fall betrifft die Einwirkung von Brom auf Diaryläthylene der Formel:



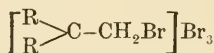
Läßt man auf diese Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate Brom einwirken, so erhält man als faßbare Produkte im allgemeinen die Substitutionsverbindungen:



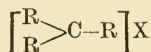
Die Bildung dieser Verbindungen konnte nun von Pfeiffer und Wizinger<sup>1)</sup> dahin aufgeklärt werden, daß primär tieffarbige, mehr oder weniger labile, salzartige Polybromide<sup>2)</sup> entstehen, welche die Formel:

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. R. Wizinger; noch nicht veröffentlicht. <sup>2)</sup> Diese Verbindungen sind schon in anderem Zusammenhang auf Seite 207 erwähnt worden, aber ohne genauere Formulierung.



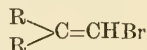


besitzen und in ihrer Konstitution ganz den ebenfalls farbigen Triaryl-methylumsalzen:

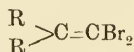


entsprechen.

Diese Perbromide verlieren leicht Bromwasserstoff und Brom und gehen so in die Substitutionsprodukte:

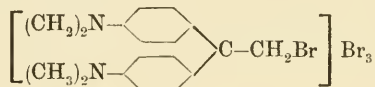


über, die dann auf dem gleichen Wege weiter in die Dibromverbindungen:



übergeführt werden können.

Die farbige, salzartige Zwischenstufe konnte beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen in Form eines dunkelblauen kristallinen Pulvers von der Formel:



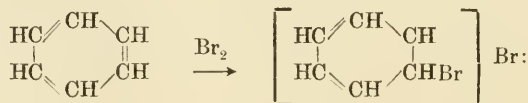
isoliert werden; auch die entsprechende Jodverbindung ließ sich leicht fassen.

Beim Dimethoxydiphenyläthylen:



ist die farbige (violette) Zwischenphase so wenig beständig, daß sie nur als schnell vorübergehende Farbenreaktion auftritt <sup>1)</sup>:

Bei dem zweiten Fall handelt es sich um die Kernhalogenisierung aromatischer Verbindungen. Für diesen Vorgang hat Meerwein <sup>2)</sup> unter Zugrundelegung seiner Untersuchungen über Isomerisierungen in der Terpenreihe die Vorstellung entwickelt und begründet, daß sich das Halogenmolekül primär an eine Kohlenstoffdoppelbindung anlagert, und zwar derart, daß eines der beiden Halogenatome mit einem ungesättigten Kohlenstoffatom in normale Bindung tritt, das zweite aber koordinativ in zweiter Sphäre (also salzartig) gebunden wird, gemäß der Formel:

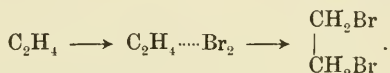


<sup>1)</sup> Diese ist schon vor längerer Zeit von L. Gattermann beobachtet worden: doch ließ sie sich damals nicht deuten. <sup>2)</sup> H. Meerwein, Ang. 38, 816 [1925].

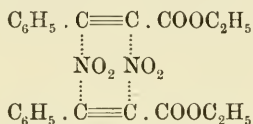


die sekundäre HBr-Abspaltung führt dann zum Substitutionsprodukt  $C_6H_5Br$ . Es wäre von großer Wichtigkeit, die von Meerwein angenommenen primären salzartigen Bromide zu isolieren; das ist aber bisher noch nicht gelungen.

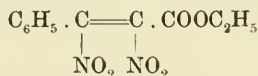
Unentschieden muß es noch bleiben, ob man bei der Einwirkung der Halogene auf Aethylenkohlenwasserstoffe ganz allgemein die primäre Bildung salzartiger Verbindungen anzunehmen hat, ob sie auch dann auftreten, wenn keine Substitutionsprodukte, sondern normale Anlagerungsprodukte entstehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich in solchen Fällen das Halogenmolekül zunächst koordinativ an die Aethylenlücke addiert, worauf dann sekundär eine Absättigung der Hauptvalenzkräfte erfolgt:



In diesem Zusammenhang ist es jedenfalls von Interesse, daß Wieland <sup>1)</sup> aus Phenylpropioisäureester und  $NO_2$  eine lockere Molekülverbindung:



isolieren konnte, die beim Stehen unter Gasolin in Phenylpropioisäureester und  $\alpha, \beta$ -Dinitrozimtsäureester:

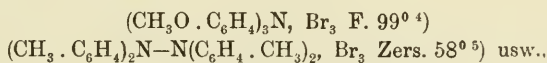


übergang.

Bei einer Reihe von Bromierungen nichtäthylenartiger Substanzen kennen wir schon die primären Molekülverbindungen. So ließ sich aus Aethylbromid und Brom die bei  $-74^\circ$  schmelzende Verbindung  $2C_2H_5Br \cdot Br_2$  isolieren <sup>2)</sup>, die beim Erhitzen Bromwasserstoff abspaltet und in ein Substitutionsprodukt übergeht. Ferner wurde aus

Kampfer und Brom das Bromid  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \swarrow CO \\ | \\ \searrow CH_2 \end{array} \cdot Br_2$  erhalten <sup>3)</sup>, welches zwar beim Liegen an der Luft wieder in seine Komponenten zerfällt, beim Erhitzen in geschlossenem Rohr aber Bromkampfer und Bromwasserstoff gibt.

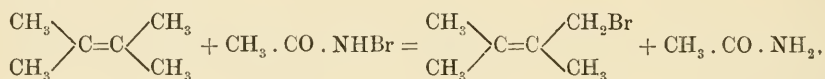
Zu den Vorverbindungen im Sinne Reddeliens müssen wir auch die von Wieland <sup>4)</sup> isolierten tieffarbigten Bromide der Triarylamine und Tetraarylhvazine rechnen, z. B.:



<sup>1)</sup> H. Wieland u. H. Wagner, B. 53, 1343 [1920]. <sup>2)</sup> A. Wroczynski u. Ph. Guye, C. 1910, II, 857. <sup>3)</sup> Siehe die Angaben bei G. Reddélien, J. pr. [2] 91, 221 [1915]. <sup>4)</sup> H. Wieland u. E. Wecker, B. 43, 705 [1910]. <sup>5)</sup> H. Wieland, B. 40, 4260 [1907].

über deren Konstitution wir nichts mit Sicherheit wissen<sup>1)</sup>. Sie gehen mehr oder weniger leicht, z. B. in Chloroformlösung, in Bromsubstitutionsprodukte über, wobei die Tetraarylhydrazine gleichzeitig eine Spaltung in Diarylamine erfahren.

Einen wichtigen Beitrag zur Frage nach dem Mechanismus der Halogensubstitution liefert eine Arbeit von Wohl<sup>2)</sup> über die Einwirkung von N-Bromazetamid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bromazetamid führt ungesättigte Kohlenwasserstoffe bestimmter Konstitution recht glatt in Bromderivate über, z. B.:

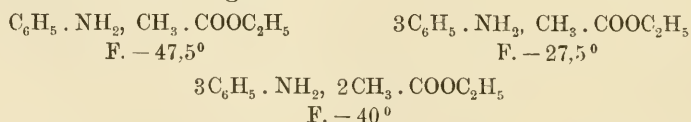


wobei nach Wohl die erste Aneinanderlagerung der reagierenden Moleküle durch Nebervalenzkräfte erfolgt, die vom Bromazetamid und einem oder beiden ungesättigten Kohlenstoffatomen des Kohlenwasserstoffs ausgehen. Fehlt in einer organischen Verbindung eine anlagerungsfähige Stelle, ist sie also nach der üblichen Auffassung gesättigt, so findet durch Bromazetamid keine Bromierung statt.

In einem Falle konnte Wohl die primäre Bildung einer Molekülverbindung zwischen Kohlenwasserstoff und Bromazetamid direkt nachweisen. Wenn man unter guter Kühlung Trimethyläthylen und Bromazetamid in molekularem Verhältnis, bei Gegenwart von Aether, zusammenbringt, so geht das in Aether schwer lösliche Bromazetamid plötzlich in Lösung, und es scheidet sich am Boden ein in Aether schwer lösliches Öl ab. Gießt man den Aether ab, so erfolgt eine energische Reaktion innerhalb des öligen Additionsproduktes, wobei allerdings nicht mono-, sondern dibromiertes Trimethyläthylen entsteht; der abgegossene Aether enthält nachgewiesenermaßen nur Spuren von Trimethyläthylen und Bromazetamid.

### b) Alkylierungen.

Es sei hier nur auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß Anilin und Äthylazetat bei relativ tiefer Temperatur nach Wroczynski und Guye<sup>3)</sup> zu den Verbindungen:

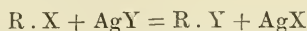


zusammentreten; diese wandeln sich beim Erhitzen in Äthylanilin um.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich sind sie salzartig zu formulieren, etwa im Sinne der Formel  $[\text{R}_3\text{N}]^+(\text{Br}_3)^-$ ; W. Dilthey, J. pr. (2) 109, 301 [1925]. <sup>2)</sup> A. Wohl, B. 52, 51 [1919]; A. Wohl u. K. Jaschinowski, B. 54, 476 [1921]. <sup>3)</sup> A. Wroczynski u. Ph. Guye, C. 1910, II, 858.

c) Ersatz von Halogenatomen<sup>1)</sup>.

Daß auch bei dem so häufig studierten Umsatz zwischen organischen Halogeniden und Silbersalzen:

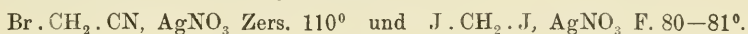


die reagierenden Stoffe zunächst eine Molekülverbindung miteinander geben, geht aus folgenden Versuchen hervor:

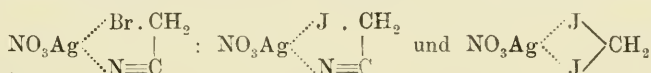
Scholl und Steinkopf<sup>2)</sup> erhielten aus Jodazetonitril und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Silbernitrat das Additionsprodukt  $J \cdot CH_2 \cdot CN$ ,  $AgNO_3$  (fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt  $121^\circ$ ), welches erst bei der Destillation nach der Gleichung:



in Zyanmethylnitrat  $NO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$  und Jodsilber überging. Ganz entsprechende Molekülverbindungen entstehen nach ihnen aus Silbernitrat und Bromazetonitril bzw. Dijodmethan:



Die Autoren ziehen für ihre Verbindungen die Koordinationsformeln:



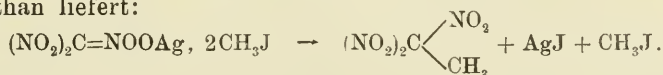
in Betracht.

Das Ergebnis dieser Arbeit kann als Stütze für die Theorie von Euler<sup>3)</sup> betrachtet werden, nach der sich die Reaktion zwischen Silbernitrat und organischen Halogeniden hauptsächlich über Komplexe vom Typus  $Ag^+ \cdots BrR$  abspielt.

Eine schöne Ergänzung zu der Arbeit von Scholl und Steinkopf bildet die Beobachtung von Hartley<sup>4)</sup>, daß Jodmethyl und Silberzyanid bei gewöhnlicher Temperatur (in 7 Tagen) die Molekülverbindung  $2AgCN$ ,  $CH_3J$  miteinander geben; diese geht bei  $100-150^\circ$  in das bekannte Methylkarbylamin  $CH_3N \equiv C$  über:



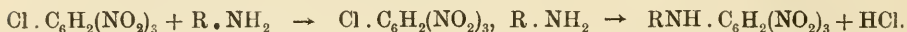
Die von Hantzsch<sup>5)</sup> studierte Reaktion zwischen Nitroformsilber und Jodmethyl bildet ein weiteres Beispiel für die Anlagerungsfähigkeit der Silbersalze an Jodalkyle. Bei  $-75^\circ$  entsteht aus den Komponenten die Molekülverbindung  $(NO_2)_2C = NOOAg$ ,  $2CH_3J$ , die, mit indifferenten wasserfreien Flüssigkeiten erwärmt, mit explosionsartiger Geschwindigkeit Trinitroäthan liefert:



<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch die Betrachtungen von W. Steinkopf, A. 434, 25 [1923] über die Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz des Nitroessigesters. <sup>2)</sup> R. Scholl u. W. Steinkopf, B. 39, 4393 [1906]. <sup>3)</sup> H. v. Euler, B. 39, 2726 [1906].

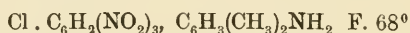
<sup>4)</sup> E. G. J. Hartley, C. 1917, I, 996. <sup>5)</sup> A. Hantzsch u. K. S. Caldwell, B. 39, 2472 [1906].

Daß dem Ersatz von Halogenatomen durch Aminreste ebenfalls primär eine Additionsreaktion (Bildung einer reinen Anlagerungsverbindung) vorausgeht, zeigen die Versuche von Sudborough (1906)<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Aminen auf Pikrylchlorid und verwandte Verbindungen<sup>2)</sup>. Wir haben hier die Reaktionsfolge:



Die primären Additionsprodukte, die leicht an ihrer tiefen Farbe zu erkennen sind, haben sich in einigen Fällen, so bei Anwendung von Pikrylchlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin, in kristallisierter Form isolieren lassen.

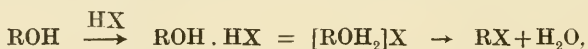
In Bestätigung der Arbeit von Sudborough konnte Lesser<sup>3)</sup> aus Pikrylchlorid und vic. Xylidin die rote Verbindung:



darstellen; sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in das gelbe Pikrylxylidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  vom Schmelzpunkt  $212^\circ$  über.

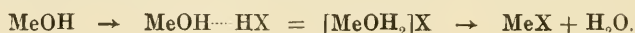
#### d) Ersatz von Hydroxyl durch Halogen.

Halogenalkyle lassen sich unter anderem durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkohole darstellen. Bei dieser Reaktion entstehen sicherlich als Zwischenprodukte Halogenwasserstoff-Additionsprodukte der Alkohole, Oxoniumsalze, die sich, wie auf S. 20 u. 40 auseinandergesetzt worden ist, in zahlreichen Fällen in kristallisierter Form isolieren lassen. Wir haben also im einfachsten Fall den Reaktionsmechanismus:



auf den z. B. bei Gelegenheit der Darstellung zahlreicher Oxoniumsalze Faworsky<sup>4)</sup> hingewiesen hat. Faworsky nimmt derartige Oxoniumsalze auch als Zwischenphase an bei der Bildung von Aethern und Aethylenkohlenwasserstoffen aus Alkoholen unter dem Einfluß von Mineralsäuren.

Durch diese Theorie des Ersatzes von alkoholischem Hydroxyl durch Halogen werden die Alkohole in nahe Beziehung zu den Schwermetallhydroxyden gebracht; diese geben nach den Untersuchungen von P. Pfeiffer<sup>5)</sup> mit Säuren primär Oxoniumsalze (Aquosalze), die erst sekundär unter Wasserabspaltung in Substitutionsprodukte übergehen:



<sup>1)</sup> J. Sudborough u. N. Picton, C. 1906, II, 31. <sup>2)</sup> Siehe auch die Angaben von M. Giua, A. Marcellino u. A. Curti über die Einwirkung von Aminen auf 1-, 2-, 4-Chlordinitrobenzol und von Piperidin auf Trinitroanisol, G. 50, II, 300 [1920]; C. 1921, I, 952. <sup>3)</sup> R. Lesser, A. 402, 50 [1914]. <sup>4)</sup> A. Faworsky, J. pr. Ch. [2] 88, 480 [1913]; Faworsky schreibt die Oxoniumsalze mit vierwertigem Sauerstoff.

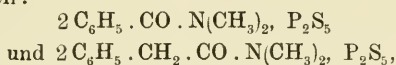
<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, B. 39, 1864 [1906] usw.



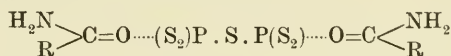
Auch bei den anorganischen Hydroxyden haben sich die primären Anlagerungsprodukte in zahlreichen Fällen isolieren lassen; sie sind von den Wasserabspaltungsprodukten in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden.

### e) Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel.

Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel in den Säureamiden mit Hilfe von Phosphorpentasulfid erfolgt nach Kindler<sup>1)</sup> so, daß sich primär eine Molekülverbindung aus Säureamid und Phosphorpentasulfid bildet, die dann beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln sekundär in das Thioamid übergeht. Kindler konnte die folgenden beiden Primärverbindungen isolieren:



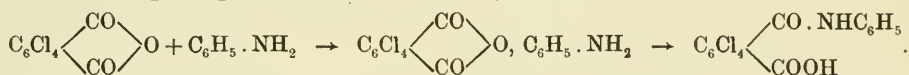
denen er sachgemäß die Konstitutionsformel:



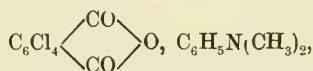
zuerteilt.

### f) Ueberführung von Säureanhydriden in Amide.

Die Ueberführung von Säureanhydriden in Säureamide ist für einen Sonderfall, für die Einwirkung aromatischer Amine auf halogenisierte Phtalsäureanhydride, von Pratt und Perkins<sup>2)</sup> dahin aufgeklärt worden, daß sich primär farbige Molekülverbindungen bilden, die sekundär unter Umlagerung in Amidsäuren übergehen. z. B.:



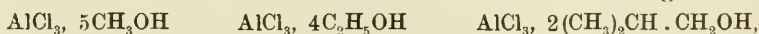
Diese farbigen Zwischenprodukte ließen sich zwar nicht in kristallisierter Form isolieren, doch konnten entsprechende Verbindungen aus halogenisierten Phtalsäureanhydriden und tertiären aromatischen Aminen leicht dargestellt werden, z. B. das rote Produkt:



welches wieder leicht in seine Komponenten zerfällt.

### g) Bildung von Aluminium-, Zinn-, Zirkonium- und Thoriumderivaten der Alkohole und Phenole.

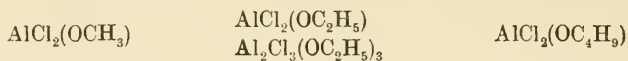
Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Alkohole ist besonders von Perrier und Pouget<sup>3)</sup> studiert worden. Sie erhielten aus den Komponenten in der Kälte kristallinische Molekülverbindungen:



<sup>1)</sup> K. Kindler, A. 431, 187 [1923]. <sup>2)</sup> D. S. Pratt u. G. A. Perkins, C. 1918, I, 713. <sup>3)</sup> G. Perrier u. Pouget, C. 1901, II, 25.



die beim Erhitzen und in Gegenwart eines größeren Ueberschusses von Aluminiumchlorid in Substitutionsprodukte der Formeln:



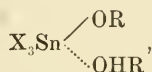
übergingen.

Ganz ähnlich ist das Verhalten der Alkohole gegen Zinntetrachlorid <sup>1)</sup>. Läßt man Methyl- bzw. Aethylalkohol vorsichtig unter guter Kühlung — am besten nimmt man nur einen geringen Ueberschuß an Alkohol — mit Zinntetrachlorid reagieren, so entstehen die normal zusammengesetzten Additionsprodukte:

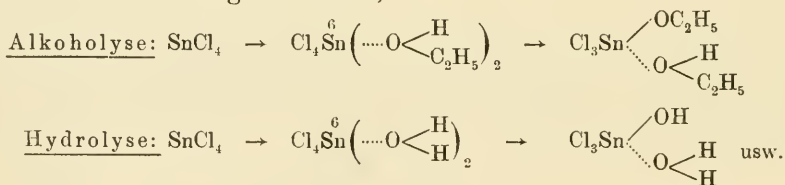


Erwärmt man aber Zinntetrachlorid oder auch Zinntetrabromid mit diesen Alkoholen, so bilden sich die Substitutionsprodukte  $\text{SnX}_3(\text{OR})$ ,  $\text{ROH}$ , indem aus den primären Molekülverbindungen ein Molekül Halogenwasserstoff abgespalten wird; ein zweites Molekül  $\text{HX}$  zu entfernen, gelingt auch bei tagelanger Einwirkung der Komponenten aufeinander nicht.

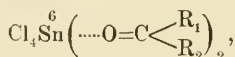
Diese Alkoholysenprodukte  $\text{SnX}_3(\text{OR})$ ,  $\text{ROH}$  sind als Analoga der Hydrolysenprodukte  $\text{SnCl}_3(\text{OH})$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnBr}_3(\text{OH})$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$  folgendermaßen zu formulieren:



so daß sich die Alkoholyse der Zinntetrahalogenide, in Uebereinstimmung mit dem ersten Schritt der Hydrolyse dieser Verbindungen, durch das folgende Schema wiedergeben läßt: <sup>2)</sup>



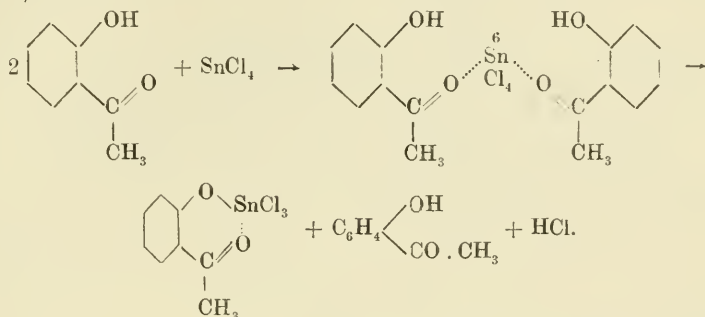
Besonders interessant ist das Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Zinntetrachlorid <sup>3)</sup>. Wie alle Ketone geben auch sie mit Zinntetrachlorid dann Additionsprodukte des allgemeinen Schemas:



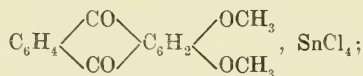
wenn man die Komponenten in absoluter Benzollösung unter guter Kühlung miteinander in Reaktion bringt. Diese Additionsprodukte sind aber

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87 235 [1914]; A. Rosenheim u R. Schnabel, B 38, 2778 [1905]. <sup>2)</sup> Bei der Formulierung der Hydrolyse ist auf die „überschüssigen“  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle keine Rücksicht genommen worden. <sup>3)</sup> P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913].

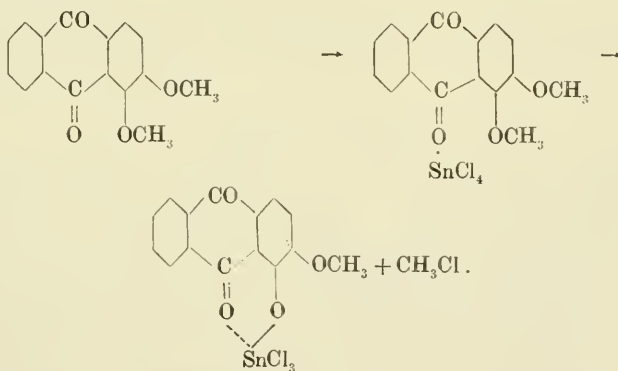
nur dann stabil, wenn der organische Bestandteil ein m- oder p-Oxyketon ist; liegt ein o-Oxyketon vor, so werden sie beim Erhitzen zersetzt, indem  $\text{SnCl}_3$ -Substitutionsprodukte vom Charakter innerer Komplexsalze entstehen, z. B.:



In diesem Zusammenhang sei auch die Reaktion von Zinntetrachlorid mit Alizarindimethyläther erwähnt<sup>1)</sup>. Läßt man Zinntetrachlorid, gelöst in Benzol, bei gewöhnlicher Temperatur auf Alizarindimethyläther einwirken, so entsteht das Additionsprodukt:



diese Verbindung gibt beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad Chlormethyl ab, wobei sich das  $\text{SnCl}_3$ -Derivat des Alizarin- $\beta$ -methyläthers bildet:



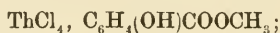
Es geht also auch dann der Bildung eines  $\text{SnCl}_3$ -Substitutionsproduktes die koordinative Anlagerung von  $\text{SnCl}_4$  an ein Carbonylsauerstoffatom voraus, wenn es sich um eine Entmethylierung handelt.

Thorium- und Zirkoniumchlorid reagieren mit Oxyketonen und Oxykarbonsäureestern ähnlich wie Zinntetrachlorid. Nach G. Jantsch und seinen Mitarbeitern treten bei der Einwirkung in der Kälte zunächst

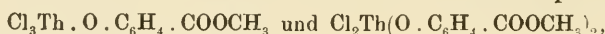
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 398. 137 [1913].

Additionsverbindungen auf, aus denen sich dann sekundär, vor allem in der Wärme, Substitutionsprodukte bilden. Der Grad der Substitution ist abhängig von den Komponenten und den Reaktionsbedingungen, insbesondere von der Temperatur.

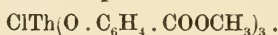
Thoriumchlorid <sup>1)</sup> bildet mit Salizylsäureester in der Kälte die Additionsverbindung:



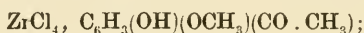
in der Wärme entstehen das Mono- bzw. Disubstitutionsprodukt:



und schließlich der Monochlorkörper:



Zirkoniumchlorid <sup>2)</sup> addiert in der Kälte Päonol zu der Verbindung:

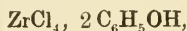


in der Wärme entstehen die Verbindungen:

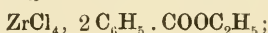


Ähnlich verläuft die Einwirkung von o-Oxyazetophenon, Milchsäureester, Mandelsäureester und Salizylsäureester.

Mit Phenol bildet sich bei  $-10^\circ$  zunächst die Additionsverbindung:



welche beim Erwärmen unter Chlorwasserstoffentwicklung in Phenolate übergeht. Benzoesäureester gibt in der Kälte die Verbindung:

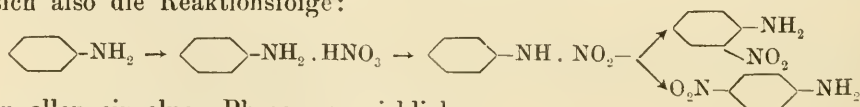


bei höherer Temperatur entstehen aus Zirkoniumchlorid und überschüssigem Benzoesäureester unter Entwicklung von Chloräthyl Zirkonchlorobenzoate.

### h) Nitrierungen.

Daß wir uns die Nitrierungen aromatischer Verbindungen mit Salpetersäure ebenfalls als primäre Anlagerungsreaktionen vorstellen müssen, hat sich vor allem bei Aminen, Aldehyden und Ketonen zeigen lassen.

Bei der Nitrierung aromatischer Amine entsteht zunächst ein Nitrat, welches dann unter dem Einfluß eines wasserabspaltenden Mittels in ein Nitrilid übergeht, das sich seinerseits zu kernnitrierten Aminen, im allgemeinen zu einem Gemisch von o- und p-Derivaten, umlagert <sup>3)</sup>. Es läßt sich also die Reaktionsfolge:



in allen einzelnen Phasen verwirklichen.

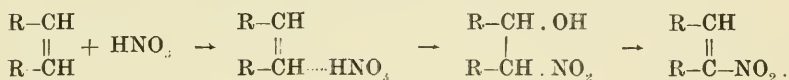
<sup>1)</sup> G. Jantsch u. W. Urbach, *Helv. chim. Act.* **2**, 490 [1919]; *C.* **1920**, I, 554.

<sup>2)</sup> G. Jantsch u. Mitarbeiter, *J. pr.* (2) **115**, 7 [1926]. <sup>3)</sup> E. Bamberger, *B.* **30**, 1259 u. 1275 [1897].

Die Nitrierung der Aldehyde und Ketone ist jüngst von Reddelien<sup>1)</sup> untersucht worden. Es gelang ihm unter anderem das Nitrat des Benzophenons:



zu isolieren und diese Molekülverbindung durch konzentrierte Schwefelsäure bei  $-20^\circ$  in p-Nitrobenzophenon überzuführen. Nach ihm geben auch Körper mit C=N- und N=N-Lücken lockere, aber wohl charakterisierte HNO<sub>3</sub>-Verbindungen, während Körper mit der Gruppe C=C eine nachweisbare Addition nur andeutungsweise zeigen. Die Nitrierung an einer C=C-Lücke formuliert Reddelien folgendermaßen:

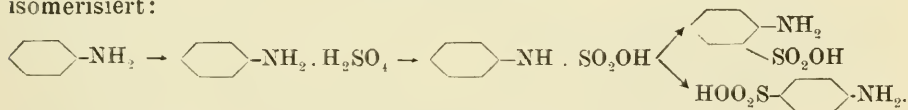


### i) Sulfurierungen.

Die Sulfurierung aromatischer Amine verläuft ganz nach dem Schema der Nitrierung dieser Verbindungen. Gibt man zu Anilin konzentrierte Schwefelsäure, so bildet sich primär saures Anilinsulfat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--NH}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ , welches sich nach Bamberger<sup>2)</sup> durch Wasserabspaltung in Phenylsulfaminsäure:



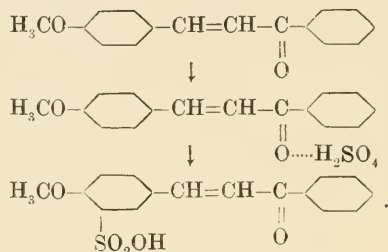
überführen läßt. Diese Sulfaminsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure zur o-Sulfonsäure des Anilins, durch konzentrierte Schwefelsäure und erhöhte Temperatur zur p-Anilinsulfonsäure, der bekannten Sulfanilsäure, isomerisiert:



Die primäre Entstehung von Anlagerungsprodukten läßt sich auch sehr schön bei der Sulfurierung methoxylierter Chalkone zeigen<sup>3)</sup>. Diese Verbindungen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefer, oranger bis blutroter Farbe. Gießt man die frischen Schwefelsäurelösungen in kaltes Wasser, so scheidet sich, unter völliger Entfärbung der Lösungen, wieder unverändertes Chalkon ab, ein Zeichen, daß wir es hier mit einer typischen Halochromieerscheinung zu tun haben, daß also die tiefe Farbe der Schwefelsäurelösungen durch die Bildung halochromer Schwefelsäureverbindungen der Chalkone bedingt ist; die entsprechenden Perchlorate ließen sich leicht in reinem Zustand isolieren. Läßt man nun die tief-

<sup>1)</sup> G. Reddelien, J. pr. [2] 91, 213 [1915]. <sup>2)</sup> E. Bamberger u. E. Hindermann, B. 30, 654 [1897]; mit J. Kunz. ebenda 2274. <sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. P. A. Negreanu, B. 50, 1465 [1917].

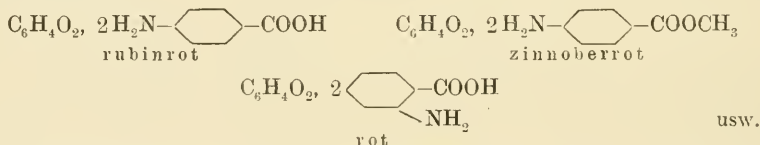
farbigen Schwefelsäurelösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so setzt die Sulfurierung der Chalkone ein; sie führt zu gut kristallisierten Monosulfonsäuren, in denen der Sulfoxylrest in *o*-Stellung zum Methoxyl steht. Wir haben also wiederum primäre Anlagerung von Schwefelsäure und sekundäre Wasserabspaltung:



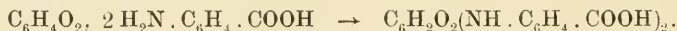
### k) Bildung von Aminochinonen.

Hier sei besonders auf die Arbeit von Suchanek<sup>1)</sup> über die Einwirkung aromatischer Aminosäuren und ihrer Ester auf Chinone hingewiesen<sup>2)</sup>.

Die Chinone geben ganz allgemein mit aromatischen Aminosäuren und ihren Estern charakteristische, farbige, chinhydronartige Additionsprodukte, die auf 1 Molekül der chinoiden Komponente 2 Moleküle des Amins enthalten:



Durch Oxydationsmittel werden sie meist leicht in Monoanilino- und Dianilinochinone verwandelt, z. B.:



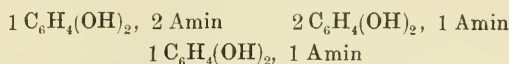
Im Gegensatz zum Benzochinon und Toluchinon läßt sich aber Xylochinon wohl in ein Additions-, nicht aber in ein Substitutionsprodukt überführen.

Die theoretisch zu erwartenden ternären Molekülverbindungen zwischen Chinonen, Aminosäuren und Oxydationsmitteln kennen wir noch nicht.

Nahverwandt mit der Bildung von Aminochinonen aus Chinonen und aromatischen Aminosäuren ist die Entstehung entsprechender Verbindungen aus Hydrochinon und aliphatischen primären und sekundären Aminen. Nach Harger<sup>3)</sup> gibt Hydrochinon mit aliphatischen primären und sekundären Aminen ganz allgemein Molekülverbindungen, die den drei Typen:

<sup>1)</sup> O. Suchanek, J. pr. [2] 90, 467 [1914]; Suchanek formuliert seine Verbindungen nach der Theorie von Th. Posner, A. 336, 106 [1904]. <sup>2)</sup> Siehe auch die Arbeit von Th. Posner (l. c.) über die Bildung von Phenylthiochinonen. <sup>3)</sup> R. N. Harger, Am. Soc. 46, 2536, 2540 [1924].



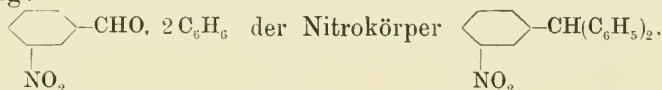


entsprechen. Andererseits werden Hydrochinon-Amingemische in alkoholischer oder wäßriger Lösung durch den Luftsauerstoff in Diaminochinone übergeführt. Wahrscheinlich bilden die Molekülverbindungen die Zwischenstufe bei der Entstehung dieser substituierten Chinone.

### 1) Aufbaureaktionen.

Es ist das Verdienst von Schmidlin und Lang <sup>1)</sup>, durch systematische Aufnahme von Erstarrungsdiagrammen den Beweis erbracht zu haben, daß organische Verbindungen, die unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure miteinander reagieren, im allgemeinen auch leicht Molekülverbindungen miteinander geben. Ihre Annahme, daß diese Molekülverbindungen als Zwischenprodukte bei den Kondensationsreaktionen anzusprechen sind, erscheint durchaus berechtigt. Zu untersuchen bleibt aber noch die Frage, in welcher Art und Weise sich die Schwefelsäure an den Reaktionen beteiligt.

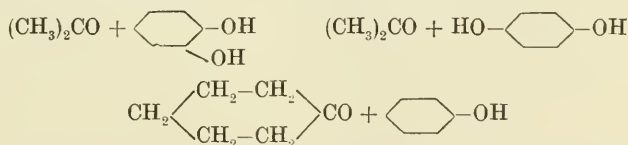
Das Molekularverhältnis der Komponenten in den Molekülverbindungen stimmt vielfach, aber durchaus nicht immer, mit dem Verhältnis überein, in welchem die Komponenten in den Kondensationsprodukten enthalten sind. So läßt sich aus Azeton und Phenol die Molekülverbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$  darstellen, die durch konzentrierte Schwefelsäure in das Kondensationsprodukt  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$  übergeht; so entspricht der Molekülverbindung:



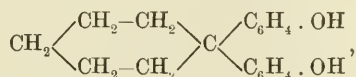
der Molekülverbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  der Kohlenwasserstoff:



Hingegen stimmen bei den Komponentenpaaren:

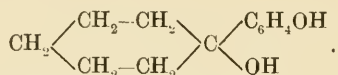


Molekülverbindung und Kondensationsprodukt in der stöchiometrischen Zusammensetzung nicht überein; z. B. entsteht aus Zyklohexanon und Phenol das Kondensationsprodukt:



<sup>1)</sup> J. Schmidlin u. R. Lang, B. **43**, 2806 [1910]; **45**, 899 [1912].

und nicht etwa der tertiäre Alkohol:

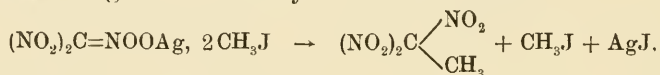


der der Vorverbindung entsprechen würde.

Diese mangelnde Uebereinstimmung in der Zusammensetzung von Vorverbindung und Endprodukt ist auch bei Reaktionen ganz anderer Art zu konstatieren, so bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Silbercyanid:



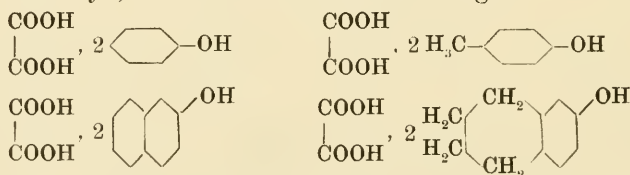
bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Nitroformsilber:



bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf o-Oxyketone usw.; sie ist theoretisch leicht verständlich, da ja die Nebenvalenzkräfte, welche die Bestandteile der Vorverbindungen zusammenhalten, und die Hauptvalenzkräfte, die in den Endprodukten wirken, nicht identisch sind.

Keine Vorverbindungen erhielten Schmidlin und Lang aus einigen Dimethylanilin-haltigen Gemischen, wie aus Benzhydrol und Dimethylanilin, aus p-Oxybenzaldehyd und Dimethylanilin, obgleich sich die Komponenten leicht miteinander kondensieren lassen; möglicherweise existieren hier nur ternäre Molekülverbindungen.

Bei den durch Phosphoroxychlorid bewirkten Veresterungen von Oxalsäure mit Phenolen haben wir als Zwischenprodukte die von Feigl und Kobiliansky<sup>1)</sup> isolierten Molekülverbindungen:



anzunehmen; sie stehen in stöchiometrischer Uebereinstimmung mit den entsprechenden Estern, so daß wir die einfache Reaktionsgleichung haben:



wobei aber die Wirkungsweise des Phosphoroxychlorids noch unklar bleibt.

### m) Sonstige Reaktionen.

Bei der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze organischer Säuren entstehen nach Wieland und Fischer<sup>2)</sup> primär Molekülverbindungen der Formel  $\text{Ag}(\text{OCOR})_2\text{J}$ , deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist; sie zersetzen sich beim Erhitzen in  $\text{R} \cdot \text{COOR} + \text{CO}_2 + \text{AgJ}$ .

<sup>1)</sup> Fr. Feigl u. R. Kobiliansky, B. 58, 1483 [1925]. <sup>2)</sup> H. Wieland u. F. G. Fischer, A. 446, 49 [1925].

## n) Waldensche Umkehrung.

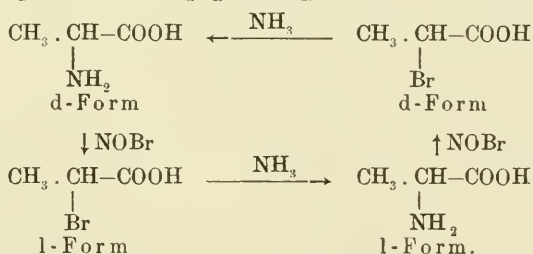
Bei der „Waldenschen Umkehrung“ handelt es sich um Vorgänge, die sich am asymmetrischen Kohlenstoffatom abspielen. Führt man in einer optisch aktiven Verbindung an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom irgendeine Ersatzreaktion durch, so kann, wenn wir von mehr oder weniger weitgehender Razemisierung absehen, entweder ein Produkt entstehen, welches in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entspricht, oder aber ein solches, welches sich von der Antipodenform des Ausgangsmaterials ableitet. In letzterem Falle sprechen wir, da Walden<sup>1)</sup> zuerst auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht hat, von einer Waldenschen Umkehrung.

Wir kennen heute, vor allem dank der Arbeiten von E. Fischer, eine ganze Reihe derartiger Umkehrungsreaktionen. Als charakteristisches Beispiel einer solchen sei hier die von Walden selbst studierte Umwandlung der aktiven Halogenbernsteinsäuren in die aktiven Äpfelsäuren erwähnt:



Gehen wir von den l-Halogenbernsteinsäuren aus und ersetzen in diesen Halogen durch Hydroxyl, so erhalten wir, je nach dem angewandten Reagens, abgesehen von Razemisierungsprodukten, die d- oder aber die l-Äpfelsäure. In welchem Falle Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt übereinstimmende, in welchem Falle aber entgegengesetzte Konfiguration haben, können wir noch nicht einwandfrei entscheiden.

Wie aus dem folgenden „Kreisprozeß“, der einer Arbeit von E. Fischer<sup>2)</sup> entnommen ist, hervorgeht, bietet uns die Waldensche Umkehrung die Möglichkeit, durch geschickte Kombination mehrerer Ersatzreaktionen, Antipodenformen gegenseitig ineinander überzuführen:



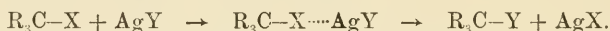
Noch vor wenigen Jahren hatte es fast den Anschein, als ob es kaum möglich sei, eine Erklärung der Waldenschen Umkehrung auf stereochemischer Grundlage zu geben, bis dann im Jahre 1911 von A. Werner, E. Fischer und P. Pfeiffer unabhängig voneinander Lösungen

<sup>1)</sup> P. Walden, B. 29, 133 [1896]; 32, 1841 [1899]. <sup>2)</sup> E. Fischer, B. 40, 489 [1907].

des Problems veröffentlicht wurden, die alle drei auf der Annahme der primären Entstehung von Molekülverbindungen bei Ersatzreaktionen fußen.

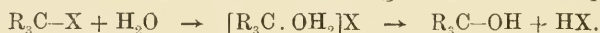
Werner<sup>1)</sup> schließt sich in seinen Betrachtungen eng an die Ergebnisse seiner Untersuchungen über raumisomere Kobaltlake an und überträgt die dortigen Erfahrungen auf organische Substitutionsprozesse.

Lassen wir Silbersalze auf organische Halogenide einwirken, so lagert sich nach Werner das Silbersalz primär an das Halogenatom an; dann erst erfolgt Abspaltung von Halogensilber unter Ersatz des Halogenatoms durch den negativen Rest des Silbersalzes:



Daß solche Silbersalzverbindungen existieren, haben wir ja weiter oben gesehen.

Den Ersatz von Halogen durch Hydroxyl mit Hilfe von Wasser stellt sich Werner als einen primären Einlagerungsprozeß unter Bildung eines Oxoniumsalzes vor, dem dann sekundär Halogenwasserstoffabspaltung folgt:



Um nun einen Einblick in den stereochemischen Verlauf des Substitutionsvorgangs zu erhalten, denkt sich Werner die Wirkungssphäre eines zentralen Kohlenstoffatoms in vier Flächenstücke zerlegt, die von je drei der mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen abgegrenzt sind. Je nach der Stärke und spezifischen Natur der wirkenden Kräfte wird der sich dem zentralen Kohlenstoffatom nähernde Substituent in die eine oder andere dieser vier Sphären eintreten, wodurch dann ein bisher an Kohlenstoff gebundenes Atom oder Radikal abgestoßen wird.

So wird sich bei der weiteren Umwandlung der Molekülverbindung  $R_3C-X \cdots AgY$  der Rest Y an eines der vier Flächenstücke des zentralen C-Atoms begeben, worauf es zur Abspaltung von AgX kommt. So wird in dem zweiten Beispiel (Ersatz von X durch OH) das Wassermolekül vor der Entstehung des Oxoniumsalzes an ein ganz bestimmtes Flächenstück herantreten, das nicht etwa an den negativen Rest X anzugrenzen braucht; dann wird sich der Rest X vom Kohlenstoffatom lösen, sich in oxoniumsalzartige Bindung begeben und schließlich als Halogenwasserstoff austreten.

Denken wir uns jetzt, der zu ersetzende Rest X befände sich an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, wir hätten also die Verbindung  $RR'R''C-X$  vor uns, so wird immer dann, wenn sich die anziehende Wirkung des zentralen Kohlenstoffatoms nach einem der Flächenstücke, die an X angrenzen, geltend macht, das Reaktionsprodukt in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entsprechen, während immer dann, wenn die anziehende Kraft von dem Flächenstück ausgeht, das von R, R' und

<sup>1)</sup> A. Werner, B. 44, 873 [1911]; A. 386, 68 [1912].

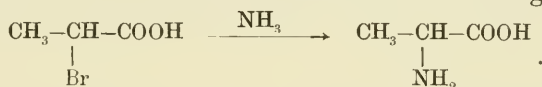


R'' begrenzt ist, eine Verbindung von entgegengesetzter Konfiguration entstehen wird.

Da wir über die spezifische Natur und die Stärke der einzelnen in Betracht kommenden Kräfte noch wenig aussagen können, so läßt sich noch nicht voraussehen, wann Konfigurationswechsel eintritt, wann nicht.

E. Fischer <sup>1)</sup>, der, wie schon oben erwähnt, ebenfalls die Ansicht vertritt, daß der Substitution eine Addition vorausgeht, stellt sich vor, daß beim Zerfall der primären Additionsprodukte (der Polymoleküle) eine neue sterische Anordnung der Gruppen am zentralen Kohlenstoffatom erfolgt. Der neue Substituent tritt entweder an die gleiche Stelle, die der abgelöste Rest einnahm, oder aber an eine andere; im letzteren Falle haben wir, falls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorliegt, eine typische Waldensche Umkehrung, einen Konfigurationswechsel vor uns. Treten beide Fälle gleichzeitig ein, so findet eine mehr oder weniger vollkommene Razemisierung statt.

E. Fischer erläutert seine Theorie an der Umwandlung der aktiven  $\alpha$ -Brompropionsäuren in die aktiven Alanine durch flüssiges Ammoniak:



Der Einfachheit halber nimmt er an, daß die Additionsverbindung aus 1 Molekül  $\alpha$ -brompropionsaurem Ammonium und 1 Molekül Ammoniak besteht, und daß dieses Ammoniakmolekül durch eine Nebenvalenzkraft an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden ist; er fügt aber hinzu, daß die Bindung von  $\text{NH}_3$  an den zentralen Kohlenstoff keine notwendige Bedingung der ganzen Betrachtung ist, sondern nur der Einfachheit halber gewählt wird.

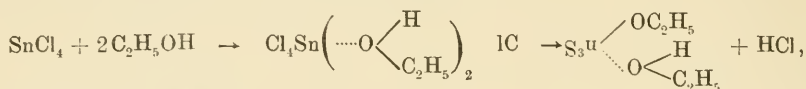
Löst sich nach der Anlagerung des Ammoniaks das Halogen vom Kohlenstoff ab und geht in die ionisierte Form über, so kann an die betreffende Stelle der Rest  $\text{NH}_2$  treten; dann wird die Konfiguration nicht geändert. Es kann aber auch die ursprüngliche Stelle des Restes X durch irgendein anderes am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Radikal (in unserem Falle H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ) besetzt werden, indem dieses seinen Platz dem Rest  $\text{NH}_2$  überläßt; dann tritt Waldensche Umkehrung ein. Finden beide Prozesse gleichzeitig statt, so erfolgt vollkommene oder teilweise Razemisierung.

Ganz ähnlich müssen wir uns nach E. Fischer die übrigen Substitutionsreaktionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorstellen; auch kann nach ihm der Uebergang einer ungesättigten in eine gesättigte Verbindung in sterischer Beziehung dem Substitutionsprozeß am asymmetrischen Kohlenstoffatom verglichen werden.

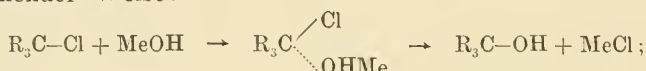
<sup>1)</sup> E. Fischer, A. 351, 123 [1911].



P. Pfeiffer<sup>1)</sup> stellt die Substitutionsvorgänge bei Kohlenstoffverbindungen den von ihm studierten Reaktionen des Zinnchlorids an die Seite; er nimmt an, daß sich aus den beiden Verbindungen  $a_4C$  und B zunächst, durch Anlagerung von B an das zentrale Kohlenstoffatom von  $a_4C$ , eine Molekülverbindung  $a_4C \cdots B$  bildet, die dann sekundär in ein Substitutionsprodukt übergeht. So formuliert er die Reaktion zwischen einem Chlorid  $R_3C-Cl$  und einem Metallhydroxyd  $MeOH$ , in Analogie zu dem Verlauf der Alkoholyse des Zinntetrachlorids:

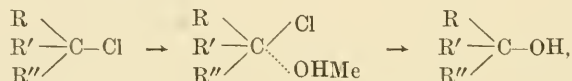


in nachstehender Weise:



es bindet sich nach ihm also das Metallhydroxyd zunächst mit seinem Sauerstoffatom koordinativ an das zentrale C-Atom, worauf dann in zweiter Phase das Metallatom und das Chloratom als Metallchlorid austreten.

Sitzt nun das Chloratom an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, haben wir also den Vorgang:



so kann die primäre Anlagerung in vier verschiedenen Feldern des zentralen C-Atoms erfolgen, in drei Feldern, die an das Chloratom angrenzen und in einem Feld, welches dem Chloratom gegenüberliegt, also von R, R' und R'' eingeschlossen wird. Welches Feld in einem speziellen Fall zur Anlagerung benutzt wird, hängt natürlich von den Anziehungs- und Abstoßungskräften der einzelnen Atome und Radikale ab.

Findet die Addition in einer der drei an Cl angrenzenden Flächen statt, so erhalten wir bei der MeCl-Abspaltung einen Alkohol, der in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entspricht; lagert sich aber der Addend dem Cl-Atom gegenüber an, so muß das Substitutionsprodukt (nach Wiederherstellung der tetraedrischen Gruppierung) der Antipode des erst erwähnten Alkohols sein (Waldensche Umkehrung); ist schließlich weder die eine noch die andere Anlagerungsart unbedingt bevorzugt, so wird der gebildete Alkohol mehr oder weniger racemisiert sein.

Für die übrigen Substitutionsvorgänge am asymmetrischen Kohlenstoffatom lassen sich ganz ähnliche Anschauungen entwickeln.

Wie wir sehen, stimmt die Pfeiffersche Theorie mit der Fischerschen darin überein, daß primäre Addition am asymmetrischen Kohlen-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. 383, 124 [1911]; Z. a. Ch. 87, 240 [1914].

stoffatom angenommen wird; im Gegensatz aber zu Fischer schreibt Pfeiffer dem speziellen Feld des asymmetrischen C-Atoms, in welchem sich die Anlagerung vollzieht, eine wesentliche Bedeutung für das Endresultat (die Konfiguration des Substitutionsproduktes) zu. Auch in der Wernerschen Theorie spielen die einzelnen Felder des asymmetrischen C-Atoms eine maßgebende Rolle; abweichend aber von der Pfeifferschen Anschauung nimmt Werner an, daß sich die primäre Additionsreaktion in zweiter Sphäre vollzieht.

## 2. Katalytische Reaktionen.

Katalyse ist nach Ostwald (1888)<sup>1)</sup>, der zum ersten Male eine brauchbare Definition dieses wichtigen Begriffs gegeben hat, die Veränderung chemischer Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit von Stoffen (Katalysatoren), die in den Endprodukten der Reaktion nicht erscheinen (Beispiele: Vereinigung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  unter dem Einfluß von Stickoxyden oder fein verteiltem Platin; Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch fein verteiltes Platin oder Hämas; Verseifung von Estern durch Säuren usw.). Auch für Bredig (1903)<sup>2)</sup> ist die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend für den Begriff der Katalyse; er umschreibt den Begriff des Katalysators in möglichst allgemeiner Fassung folgendermaßen: Katalysatoren sind alle solche Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion verändern. Hierbei können die Katalysatoren während ihrer Wirkung unverändert bleiben oder sich auch verändern; sie werden aber in letzterem Fall nur so lange als Katalysatoren zu betrachten sein, als keine stöchiometrisch ganzzahlig äquivalente Beziehung zwischen der eventuell umgewandelten Menge des Katalysators und der Menge der anderen umgewandelten Substanzen, der sog. Substrate, besteht.

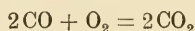
Von den zahlreichen bekannten Katalysen interessieren uns hier nur solche, bei denen sich der Katalysator direkt an der Reaktion beteiligt, bei denen also die katalytische Wirkung durch Zwischenreaktionen bedingt wird. Bei diesen Zwischenreaktionen kann es sich nun entweder um normale chemische Umsatzreaktionen handeln oder aber um die Bildung mehr oder weniger stabiler Molekülverbindungen.

Den ersteren Fall haben wir etwa bei der Beschleunigung der Verbrennung des Kohlenoxyds durch Spuren von Wasser<sup>3)</sup>. Die übliche Auffassung ist folgende: Wasser oxydiert in erster Phase Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, worauf sich in einer Folgereaktion der freigewordene Wasserstoff mit der äquivalenten Menge Sauerstoff zu Wasser vereinigt, welches

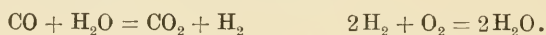
---

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Ph. Ch. **2**, 139 [1888]; **15**, 706 [1894]; **19**, 160 [1896]; **29**, 190 [1899]. <sup>2)</sup> G. Bredig, Z. El. **9**, 735 [1903]. <sup>3)</sup> Siehe die Angaben in der Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. VI, 665 (Bredig).

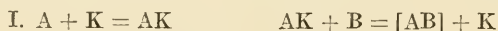
nun von neuem in den Verbrennungsprozeß eingreift; Wasser verwandelt also die direkt nur langsam ablaufende Reaktion:



in die erheblich schnelleren Stufenreaktionen:



Der zweite Fall — Bildung von Molekülverbindungen als Zwischenphase — soll im folgenden näher betrachtet werden. Er läßt sich auf die folgenden beiden Reaktionsformen zurückführen (K = Katalysator):



indem der Katalysator entweder mit einem der beiden Reaktionsteilnehmer oder aber mit beiden zu einer Molekülverbindung zusammentritt, worauf dann in zweiter Phase die Bildung der Verbindung [AB] unter gleichzeitiger Abstoßung des Katalysators einsetzt. Handelt es sich um heterogene Katalysen, so werden sich die Molekülverbindungen nur an der Oberfläche der Katalysatoren ausbilden, so daß sich dann die Reaktionsgleichungen nicht auf die Gesamtmengen der Reaktionsteilnehmer beziehen.

Die Reaktionsform I ist nach Skita <sup>1)</sup> bei der katalytischen Hydrierung anzunehmen, für die Gültigkeit der Reaktionsform II führt Rosenmund <sup>2)</sup> in seiner „Komplextheorie“ eine Reihe triftiger Gründe an.

Meines Erachtens werden die katalytischen Reaktionen, je nach dem vorliegenden Fall, sowohl der Formulierung I wie auch der Formulierung II entsprechen können. Die spezifische Natur und die Intensität der in den Komplexen AK bzw. ABK tätigen Kräfte wird innerhalb weiter Grenzen schwanken, so daß man geneigt sein könnte, bald von chemischen Kräften, bald aber von Kräften mehr physikalischer Natur zu reden; doch hat es keinen Sinn, hier irgendeinen Unterschied qualitativer Art zu postulieren, der im natürlichen Geschehen sicherlich keine Grundlage hat.

Von den katalytischen Vorgängen wollen wir im folgenden die Katalysen durch anorganische Halogenide, die Katalysen durch Säuren und die enzymatischen Reaktionen besprechen.

### a) Die Katalysen durch Halogenide.

Die einfachsten Katalysen dieser Art bilden die Polymerisationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe: des Zyklopentadiens, des Indens, des Styrols usw., die in letzter Zeit von Staudinger <sup>3)</sup> näher

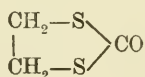
<sup>1)</sup> A. Skita, B. 55, 143 [1922].    <sup>2)</sup> K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, B. 54, 425, 638, 2885 [1921]; K. W. Rosenmund u. A. Joithe, B. 58, 2054 [1925].

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. A. Bruson, A. 447, 110 [1926].

untersucht worden sind. Er nimmt an, daß sich die Halogenide primär an den ungesättigten Kohlenwasserstoff addieren, worauf die Polymerisation einsetzt und der Katalysator zurückgebildet wird. Daß bei diesen Polymerisationen primär wirklich Molekülverbindungen entstehen<sup>1)</sup>, folgt aus der Tatsache, daß gerade solche Halogenide die Polymerisation hervorrufen ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BCl}_3$ ), welche starke Restaffinitäten besitzen, während die übrigen in ihrer Wirkung stark zurücktreten bzw. ganz unwirksam sind.

Zu den am häufigsten studierten Reaktionen gehören zweifellos die unter dem Einfluß der Metallsalze  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  usw. vor sich gehenden Kondensationsreaktionen. Man rechnet sie im allgemeinen zu den katalytischen, doch nicht immer mit Recht.

Betrachten wir zunächst die von Konowalow<sup>2)</sup> und Plotnikow<sup>3)</sup> untersuchten Schwefelkohlenstoff- und Schwefelwasserstoffreaktionen. Konowalow erhielt unter anderem aus Aluminiumbromid, Aethylenbromid und Schwefelkohlenstoff die Verbindung  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{CS}_2$  (kristallinische, leicht gelbliche Masse, F. 137—138°), die mit Wasser in den Dithiokohlensäureester:



übergeht. Plotnikow stellte die Verbindungen  $\text{AlBr}_3$ ,  $2\text{Br}_2$ ,  $\text{CS}_2$  (graugelbe Kristalle, F. 86—90°) und  $2\text{AlBr}_3$ ,  $2\text{Br}_2$ ,  $\text{CS}_2$  (braune Kristalle, F. 80°) dar; sie geben mit Bromäthyl die quaternäre Molekülverbindung  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CS}_2$  (hellgelbe Kristalle, F. 69—71°), aus der mit Wasser die Verbindungen  $\text{Br}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  und  $\text{CS}_2\text{Br}_4$  entstehen. Weiterhin erhielt er aus Aluminiumbromid, Bromäthyl und Schwefelwasserstoff die ternäre Molekülverbindung  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , F. 81°, die mit Eiswasser in geradezu quantitativer Ausbeute Aethylmerkaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  gibt.

Daß in diesen und ähnlichen Fällen die Wirkung des Aluminiumsalzes keine katalytische ist, leuchtet ohne weiteres ein; weniger einfach aber liegen die Verhältnisse bei der so häufig untersuchten Friedel-Craftsschen Ketonsynthese<sup>4)</sup>.

Eine grundlegende Arbeit über diese Reaktion ist 1893 von Perrier<sup>5)</sup> veröffentlicht worden. Nach Perrier vereinigen sich bei der Synthese

<sup>1)</sup> Hierfür spricht auch das Auftreten von Farbenerscheinungen beim Zusatz der Halogenide zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. <sup>2)</sup> M. Konowalow, C. 1898, II, 361; M. Konowalow u. W. Plotnikow, C. 1900, I, 966. <sup>3)</sup> W. Plotnikow, C. 1901, I, 1193; 1903, I, 19; 1913, II, 2094; Z. a. Ch. 31 127 [1902]; siehe auch W. Plotnikow, C. 1923, III, 20. <sup>4)</sup> Ueber die katalytische Wirkung von Aluminiumhalogeniden siehe auch H. J. Prins, J. pr. [2] 89, 425 [1914]. <sup>5)</sup> G. Perrier, C. 1893, II, 199; 1904, II, 655.



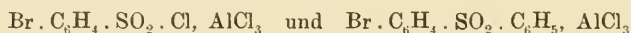
des Phenylbiphenylketons  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$  aus Benzoylchlorid und Biphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zunächst Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid zu der kristallisierten Molekülverbindung  $AlCl_3, C_6H_5COCl$ ; dann setzt sich diese Verbindung mit Biphenyl zu dem ebenfalls kristallisierten Additionsprodukt  $AlCl_3, C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$  um, welches mit Wasser unter Abspaltung von  $AlCl_3$  in das freie Keton übergeht. Wir haben also die Reaktionsfolge:

1.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl + AlCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl, AlCl_3$
2.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl, AlCl_3 + C_6H_5 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5, AlCl_3 + HCl$
3.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5, AlCl_3 + nH_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 + AlCl_3, nH_2O,$

die dadurch besonders bemerkenswert ist, daß sowohl das Säurechlorid wie auch das gebildete Keton Aluminiumchlorid addieren.

Böeseken<sup>1)</sup> konnte die Angaben von Perrier bestätigen. Auch ihm gelang es, die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl, AlCl_3$  zu isolieren; er führte sie mit Benzol in die Benzophenonverbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5, AlCl_3$  über. Aus Azetylchlorid und Aluminiumchlorid erhielt er den Körper  $CH_3 \cdot CO \cdot Cl, AlCl_3$  und daraus mit Benzol die Verbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5, AlCl_3$ . Seine Versuche<sup>2)</sup>, analoge Zwischenprodukte bei der Friedel-Craftsschen Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufinden, waren ohne Erfolg.

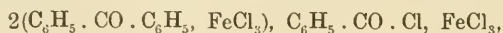
In neuerer Zeit ist von Olivier<sup>3)</sup> eingehend die Synthese von Sulfonen studiert worden. Er erhielt bei der Darstellung des p-Bromdiphenylsulfons aus p-Brombenzolsulfonsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid die beiden Verbindungen:



und stellte so folgende Reaktionsgleichungen sicher:

1.  $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl + AlCl_3 = Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl, AlCl_3$
2.  $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot Cl, AlCl_3 + C_6H_6 = Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5, AlCl_3 + HCl$
3.  $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5, AlCl_3 + nH_2O = Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + AlCl_3, nH_2O.$

Zur Aufklärung [der Wirkung des Eisenchlorids bei Kondensationsreaktionen liegt eine interessante Arbeit von Nencki<sup>4)</sup> vor. Nach Nencki bildet sich bei der Synthese des Benzophenons aus Benzoylchlorid, Benzol und Eisenchlorid zunächst eine additionelle Verbindung aus Benzoylchlorid und Eisenchlorid; dann reagiert das durch die Addition beweglich gewordene Chloratom des Säurechlorids mit einem Wasserstoffatom des Benzols; es entsteht so nach ihm die gelbbraune, kristallinische Doppelverbindung:



<sup>1)</sup> J. Böeseken, Rec. **19**, 19 [1900]; **20**, 102 [1901]; C. **1900**, I, 756; **1901**, I, 1263.

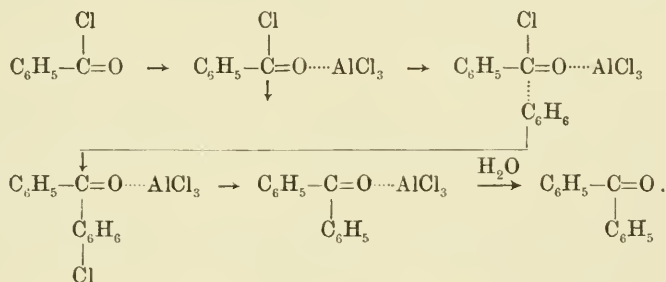
<sup>2)</sup> J. Böeseken, Rec. **22**, 301 [1903]; C. **1903**, II, 202. <sup>3)</sup> S. C. J. Olivier, Chem. Weekbl. **11**, 372 [1914]; C. **1914**, I, 2166. <sup>4)</sup> M. Nencki, B. **32**, 2414 [1899].



die aber von Böeseken<sup>1)</sup> als ein Gemisch der scharlachroten Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  und der gelbbraunen Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  erkannt worden ist.

Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß die Aluminiumchloridverbindungen der Ketone und Sulfone sehr stabil sind und vor allem an die Säurechloride kein Aluminiumchlorid abgeben, nach der Ketonbildung also für jedes Ketonmolekül ein Aluminiumchloridmolekül aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden ist, so scheint es danach, daß die Friedel-Craftssche Keton- bzw. Sulfonsynthese keine katalytische ist.

Sie ist in der Tat keine katalytische, wenn wir auf 1 Molekül Säurechlorid höchstens 1 Molekül Aluminiumchlorid nehmen; wir haben dann eine normale, in mehreren Phasen verlaufende Reaktion zwischen drei Stoffen vor uns. Diese können wir als weitgehend aufgeklärt betrachten. Auf Grund des bisher erwähnten Tatsachenmaterials und auf Grund des Wielandschen Nachweises<sup>2)</sup>, daß als valenzchemische Zwischenprodukte bei den Friedel-Craftsschen Synthesen Verbindungen entstehen, in denen eine Aethylenlücke der Kohlenwasserstoffkomponente durch die Reste  $-\text{Cl}$  und  $-\text{CO}-\text{R}$  abgesättigt ist (isoliert bei Anwendung von Zyklohexen als Kohlenwasserstoff), läßt sich für die Benzophenonsynthese, die wir als Beispiel wählen wollen, das folgende Reaktionsschema aufstellen:



In erster Phase lagert sich das Aluminiumchlorid an den Carbonylsauerstoff des Säurechlorids an; dadurch wird (gemäß der Pfeifferschen Halochromietheorie) der Carbonylkohlenstoff ungesättigt und nimmt ein Benzolmolekül auf. Es entsteht so eine ternäre Molekülverbindung, die sich unter Wanderung des Chloratoms des Säurechlorids in eine binäre umlagert, aus der dann durch Abspaltung von  $\text{HCl}$  die  $\text{AlCl}_3$ -Verbindung des gesuchten Ketons hervorgeht.

Wie verläuft nun die Friedel-Craftssche Reaktion, wenn wir einen Ueberschuß an Aluminiumchlorid oder -bromid anwenden? Dann kommt nach Olivier<sup>3)</sup> zu der stöchiometrischen Friedel-Craftsschen

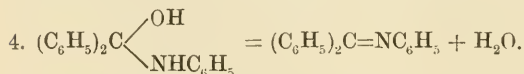
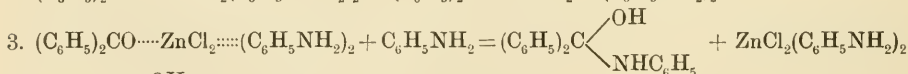
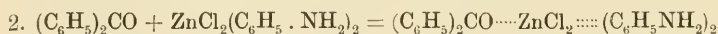
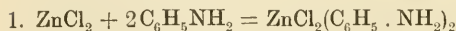
<sup>1)</sup> J. Böeseken, Rec. **22**, 315 [1903]; C. **1903**, II, 203. <sup>2)</sup> H. Wieland u. L. Bettag, B. **55**, 2246 [1922]. <sup>3)</sup> S. C. J. Olivier, Rec. **33**, 91 [1914]; C. **1914**, II, 321.

Reaktion eine echt katalytische hinzu, indem das überschüssige Aluminiumhalogenid die Reaktion stark beschleunigt, ohne nach Ablauf der Synthese verändert zu sein. Diese Wirkung des überschüssigen Aluminiumhalogenids ist wohl so zu deuten, daß sich der Kohlenwasserstoff mit dem freien (überschüssigen) Aluminiumhalogenid zu einer lockeren Molekülverbindung vereinigt, wodurch er reaktionsfähiger wird und die Fähigkeit erlangt sich an das Säurechlorid anzulagern, womit dann eine Wiederabspaltung von  $AlX_3$  verbunden ist.

Wir haben also bei der Friedel-Craftsschen Keton- und Sulfonsynthese eine „stöchiometrische“ und eine „katalytische“ Wirkung des Halogenids zu unterscheiden, welche letztere im wesentlichen erst dann einsetzt, wenn wir mehr als 1 Molekül  $AlX_3$  auf 1 Molekül Säurechlorid nehmen <sup>1)</sup>).

Bei der Friedel-Craftsschen Kohlenwasserstoffsynthese (aus Kohlenwasserstoffen und Alkylhalogeniden) kommt im Gegensatz dazu nur eine katalytische Wirkung des Aluminiumhalogenids in Betracht, da weder die Kohlenwasserstoffe noch die Alkylhalogenide, letztere im Gegensatz zu den Säurehalogeniden, isolierbare Verbindungen mit Aluminiumhalogeniden geben. Wollen wir die beiden Reaktionsreihen miteinander vergleichen, so müssen wir den Alkylhalogeniden die Aluminiumsalzverbindungen der Säurehalogenide und nicht etwa die freien Säurehalogenide an die Seite stellen.

Molekülverbindungen spielen auch eine wesentliche Rolle bei der Bildung von Anilen aus Ketonen und Anilin bei Gegenwart von Chlorzink. Reddelien <sup>2)</sup>, der diese Reaktion eingehend studiert hat, stellt folgendes Bildungsschema für die Anile auf, indem er die Anilinverbindung des Chlorzinks  $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2$ , die immer wieder zurückgebildet wird, um dann von neuem in den Prozeß einzugreifen, als eigentlichen Katalysator betrachtet:



Er stützt sich vor allem auf die Tatsache, daß solche Amine schon bei 100° mit Ketonen unter dem Einfluß von Chlorzink reagieren, welche mit  $ZnCl_2$  Additionsprodukte geben, während die übrigen Amine (Nitr-anilin usw.) erst bei höherer Temperatur in Reaktion treten; auch weist

<sup>1)</sup> Siehe zur Theorie der Friedel-Craftsschen Reaktion vor allem auch A. Schaarschmidt, Ang. 37, 286 [1924]. <sup>2)</sup> G. Reddelien, A. 388, 165 [1912].

er auf die Verbindungen der Ketone mit Chlorzink und ihre Bedeutung für den Ablauf der Reaktion hin.

Eine nicht so starke katalytische Wirkung wie die Zinksalze üben nach Reddelien die Kadmiumsalze aus; bei diesen wächst die Wirkungsstärke mit dem Molekulargewicht, so daß Kadmiumjodid maximale Wirkung zeigt.  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  sind bei der Anilsynthese ohne jeden Einfluß.

### b) Katalysen durch Säuren.

Berücksichtigen wir die Tatsache, daß Alkohole, Karbonsäuren und Ester gut charakterisierte, aber leicht dissoziierende Molekülverbindungen mit Säuren der verschiedensten Art geben, so läßt sich ohne weiteres erwarten, daß bei der Esterbildung aus Karbonsäuren und Alkoholen bei Gegenwart von Säuren, und auch bei der Verseifung der Ester durch Säuren derartige Additionsprodukte eine wesentliche Rolle spielen. In der Tat konnten Goldschmidt<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter auf Grund eingehender reaktionskinetischer Messungen zeigen, daß bei der Esterbildung aus Alkoholen und Karbonsäuren die primäre Reaktion darin besteht, daß sich die katalytisch wirkende Säure und deren Wasserstoffionen an den Alkohol zu den Komplexverbindungen  $\text{ROH} \cdot \text{HX}$  und den Komplexionen  $\text{ROH} \cdot \text{H}^+$  addieren, worauf dann sekundär zwischen diesen Molekülverbindungen und der Karbonsäure die eigentliche Esterbildung einsetzt, unter Rückbildung der Säuremoleküle bzw. Wasserstoffionen, die so von neuem in den Prozeß eingreifen können. Nimmt man an, daß sich die H-Ionen und HX-Moleküle primär an die Karbonsäuremoleküle anlagern, so kommt man zu reaktionskinetischen Folgerungen, die mit der Erfahrung nicht übereinstimmen.

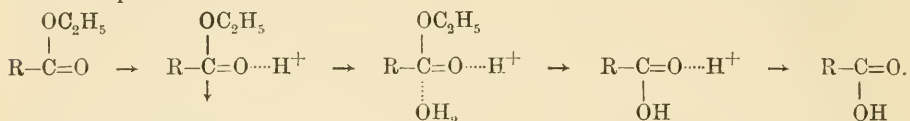
Als wesentliches Ergebnis der Goldschmidtschen Arbeiten ist auch die Tatsache anzusehen, daß, gemäß den obigen Angaben, bei der Veresterung nicht nur die H-Ionen, sondern auch die undissoziierten Säuremoleküle katalytisch wirken. Die Partialgeschwindigkeit der Esterbildung, bedingt durch die H-Ionen, ist proportional der Konzentration dieser Ionen; die Partialgeschwindigkeit, hervorgerufen durch die undissoziierten Säuremoleküle, hat individuellen Charakter; sie ist bei stark dissoziierten Säuren größer als bei schwach dissoziierten.

Nach Goldschmidt gestattet die Feststellung, daß neben den Komplexionen auch undissoziierte Molekülverbindungen an der Esterbildung teilnehmen, einen Einblick in andere katalytisch beeinflusste Prozesse, z. B. in den Uebergang von in Anilin gelösten Fettsäuren in Anilide bei Zusatz von Anilinsalzen starker Säuren, und in die Umlagerung von Diazo-

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt u. O. Udby, Ph. Ch. **60**, 728 [1907]; Ph. Ch. **70**, 627 [1910], H. Goldschmidt u. A. Thuesen, Ph. Ch. **81**, 30 [1913].

aminokörpern in Aminoazoverbindungen in basischen Lösungsmitteln unter dem Einfluß von Säuren.

Für die Esterverseifung durch Säuren hat P. Pfeiffer<sup>1)</sup>, im Anschluß an seine Halochromietheorie, das folgende Schema aufgestellt, nach welchem auch hier Oxoniumsalze, bzw. deren Komplexionen, als Zwischenphase auftreten:



Die erste Reaktionsphase besteht nach ihm in der Bildung eines Komplexions aus Ester und Wasserstoffion, die zweite Phase in der Aufnahme von Wasser durch das Komplexion, welche dadurch ermöglicht wird, daß der Karbonylkohlenstoff durch die Anlagerung eines Wasserstoffions an den Karbonylsauerstoff ungesättigten Charakter angenommen hat (siehe hierzu die Halochromietheorie von Pfeiffer). Als dritte Phase haben wir eine intramolekulare Alkoholabspaltung, die zu einem Komplexion der Karbonsäure führt, welches weitgehend in freie Säure und Wasserstoffion dissoziiert.

### c) Enzymatische Reaktionen.

Ganz allgemein herrscht heute die Ansicht, daß die enzymatischen Reaktionen, unabhängig davon, ob es sich um Aufbau- oder Abbauvorgänge handelt, darauf beruhen, daß sich die Enzyme, die nach Willstätter<sup>2)</sup> aus einem kolloiden Träger und einer rein chemisch wirksamen Gruppe bestehen, mit den Substraten zu reaktionsfähigen Zwischenverbindungen vereinigen, welche dann weiteren chemischen Umsetzungen unterliegen<sup>3)</sup>. Für die Geschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion ist die Konzentration, die Bildungsgeschwindigkeit und die Zerfallsgeschwindigkeit der reaktionsvermittelnden Enzym-Substratverbindung maßgebend.

Die chemische Natur dieser Zwischenverbindungen ist noch nicht völlig aufgeklärt, vor allem deshalb nicht, weil noch kein einziges Enzym in chemisch reiner Form dargestellt werden konnte.

Manche Forscher betrachten die Enzym-Substratverbindungen als Adsorptionssysteme, die kolloidchemischen Gesetzen gehorchen; sie nehmen die Wirkung spezifischer oder auch unspezifischer Adsorptionskräfte an, welche der Adsorptionsisotherme gehorchen.

Andere Forscher wiederum behandeln das System Substrat + Enzym als ein chemisches Gleichgewichtssystem, welches dem gewöhnlichen Massenwirkungsgesetz folgt, so daß die Adsorptionskurve durch die Dissozia-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, A. **383**, 118 [1911].    <sup>2)</sup> R. Willstätter, B. **55**, 3601 [1922].

<sup>3)</sup> Siehe z. B. die Angaben bei K. Josephson, H. **147**, 48 [1925] u. H. v. Euler, B. **55**, 3583 [1922].



tionskurve zu ersetzen ist. Für diese Ansicht tritt mit großem Erfolg Michaelis<sup>1)</sup> ein; ihm verdanken wir die erste exakte Bestimmung von Affinitätskräften zwischen Enzym und Substrat.

Sollte sich auch weiterhin die Michaelissche Ansicht von der Wirkungsweise der Enzyme bewähren, so würden wir die Enzym-Substrat-Systeme zu den organischen Molekülverbindungen zu rechnen haben. Aber auch in denjenigen Fällen, in denen die Adsorptionsisotherme für das Enzym-Substratsystem gilt, steht einer solchen Auffassung nichts im Wege, da ja die Adsorption (vor allem die spezifische) darauf beruht, daß sich an der Oberfläche von Stoffpartikelchen Molekülverbindungen ausbilden.

Einen grundlegenden Modellversuch, der den Verlauf einer enzymatischen asymmetrischen Synthese dem Verständnis näher bringt, verdanken wir Bredig und Fiske<sup>2)</sup>. Den Autoren ist es gelungen, aus Benzaldehyd und Blausäure unter Benutzung von linksdrehendem Chinin als Katalysator neben inaktivem Mandelsäurenitril rechtsdrehendes Nitril, unter Benutzung des mit Chinin isomeren rechtsdrehenden Chinidins neben inaktivem Produkt linksdrehendes Nitril zu erhalten. Damit ist die Wirkung des Enzyms Emulsin weitgehend nachgeahmt und eindeutig gezeigt, daß das Emulsin eine optisch-aktive Substanz ist. Ob sich aus den Alkaloiden Chinin und Chinidin, dem Benzaldehyd und der Blausäure Molekülverbindungen herstellen lassen, scheint noch nicht untersucht zu sein.

Von den einzelnen enzymatischen Vorgängen sind bisher am besten die hydrolytischen untersucht worden und von diesen besonders eingehend die Spaltungen der Bisaccharide in Monosaccharide. Für die Kinetik dieser Spaltungen ist die Tatsache von grundlegender Bedeutung, daß sich die Enzyme nicht nur mit den Bisacchariden, sondern auch mit deren Spaltungsprodukten, den Monosacchariden, vereinigen, so daß zum mindesten ein Teil des Enzyms im zeitlichen Verlauf der Hydrolyse für die Abbaureaktion automatisch ausgeschaltet wird.

Eine ältere Mitteilung von Armstrong und Caldwell<sup>3)</sup> aus dem Jahre 1904 gibt schon ein recht klares Bild von dem Verlauf der enzymatischen Hydrolyse. Sie studierten die Einwirkung von Maltase auf Maltose und von Emulsin und Laktase auf Milchzucker; sie konstatierten, in

<sup>1)</sup> L. Michaelis u. M. Menten, *Bioch. Z.* **49**, 333 [1913]; *C.* **1913**, I, 1614.

<sup>2)</sup> G. Bredig u. P. S. Fiske, *Bioch. Z.* **46**, 7 [1912]; *C.* **1912**, II, 1968. Die von G. Bredig u. K. Fajans studierte Zersetzung der d- und l-Kamphokarbonsäure in Kampher und Kohlendioxyd unter dem Einfluß von Alkaloiden und sonstigen Basen (*B.* **41**, 752 [1908]; K. Fajans, *Ph. Ch.* **73**, 25 [1910]), ist in diesem Zusammenhang auch von großem Interesse. <sup>3)</sup> E. F. Armstrong u. K. S. Caldwell, *C.* **1904**, II, 512, 1609.



Uebereinstimmung mit Browns Befunden an Saccharase, daß auch in den von ihnen untersuchten Fällen, bei höheren Zuckerkonzentrationen und geringen Enzymmengen, pro Zeiteinheit (unabhängig von der Menge noch vorhandenen Bisaccharids) immer dieselbe konstante Menge abgebaut wird, während man doch erwarten sollte, daß die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge der noch vorhandenen Zuckermenge proportional ist. Bei verhältnismäßig hoher Enzymkonzentration ist es in der Tat so. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Geschwindigkeit der Reaktion der Enzymkonzentration proportional.

Man muß mit Armstrong diese Versuchsergebnisse so deuten, daß sich das Enzym an das Bisaccharid, wenigstens zu einem erheblichen Bruchteil, addiert, und daß sich nur diejenigen Zuckermoleküle, welche Enzym aufgenommen haben, umwandeln. Der eigentlichen Hydrolyse geht also in erster Phase eine Vereinigung des Bisaccharids mit dem Enzym voraus. Der Betrag der jeweils mit dem Enzym verbundenen Zuckermenge ist als aktive Masse zu betrachten.

Ist eine erhebliche Menge von Monosacchariden entstanden, so tritt Verzögerung oder sogar Stillstand der Reaktion ein, indem auch die Monosaccharide eine bestimmte Tendenz haben, sich mit dem Enzym zu vereinigen, so daß sie in Konkurrenz mit dem Polysaccharid treten.

Nach Armstrongs Versuchen gelten diese Betrachtungen auch für die Hydrolyse der Polysaccharide durch Mineralsäuren.

Die neueren Untersuchungen auf diesem Gebiet befassen sich (insoweit sie uns hier interessieren) vor allem mit der enzymatischen Hydrolyse des Rohrzuckers; sie suchen festzustellen, an welcher Stelle des Rohrzuckermoleküls das Enzym Saccharase zur Anlagerung kommt. Die Resultate sind noch nicht ganz eindeutig. Während Kuhn<sup>1)</sup> aus seinen Versuchen über die starke Hemmung der Rohrzuckerinvertierung durch Fruktose ( $\alpha$ -Glukose, die dem Rohrzucker zugrunde liegende Glukoseform, hemmt nach ihm nicht) den Schluß zieht, daß sich die Hefesaccharase an den Fruktoserest des Rohrzuckers anlagert, kommt Euler<sup>2)</sup> zu dem Resultat, daß sich diese Saccharase sowohl an den Glukose- wie an den Fruktoserest addiert<sup>3)</sup>.

Für Kuhn<sup>1)</sup> sind nicht nur bei der Säurespaltung des Rohrzuckers, sondern auch bei seiner enzymatischen Spaltung die H-Ionen der wesentlichste Faktor. Nach ihm binden sich die H-Ionen wahrscheinlich an den ätherartig gebundenen Brückensauerstoff des Rohrzuckers, dessen basische Natur durch das an die Hydroxylgruppen angelagerte Enzym verstärkt wird.

---

<sup>1)</sup> R. Kuhn, H. 127, 234 [1923]; 129, 57 [1923]; Naturw. 11, 732 [1923]; R. Kuhn u. H. Münch, H. 150, 220 [1925]. <sup>2)</sup> H. v. Euler, H. 143, 79 [1925]. <sup>3)</sup> Siehe hierzu vor allem auch die Arbeit von R. Kuhn u. H. Münch, H. 163, 1 [1927], in der die Frage zugunsten der Kuhnschen Ansicht entschieden wird.

Es sei hier auch die Ansicht von Bergmann <sup>1)</sup> erwähnt, daß sich bei der enzymatischen Spaltung glukosidischer Substanzen das Enzym an die Hydroxyle 2 und 3, an beide oder an eins derselben addiert. Er kommt zu dieser Auffassung auf Grund des experimentellen Befunds, daß Glukoside von Desoxyglukosen, denen das Hydroxyl 2, bzw. die Hydroxyle 2 und 3 fehlen, auffallend leicht hydrolytisch gespalten werden, so daß man den Hydroxylen 2 und 3 der Glukose eine stabilisierende Wirkung auf die glukosidische Bindung zuschreiben muß. Diese stabilisierende Wirkung wird nun nach ihm durch Anlagerung des Enzyms aufgehoben.

Daß bei den enzymatischen Spaltungen glukosidischer Substanzen freie Hydroxylgruppen zur Anlagerung des Enzyms notwendig sind, schließen Kuhn und Schlubach <sup>2)</sup> aus der Tatsache, daß weder Tetramethyl- $\beta$ -methylglukosid noch Heptamethyl- $\beta$ -laktosid durch Emulsion hydrolysiert werden.

Damit die Enzyme ihre Wirksamkeit entfalten können, ist in manchen Fällen die Gegenwart sog. Aktivatoren erforderlich.

So wirkt Trypsin auf gewisse Proteine nur dann spaltend ein, wenn noch der Darmstoff „Enterokinase“ hinzutritt. Waldschmidt-Leitz <sup>3)</sup> konnte nun zeigen, daß es sich hier nicht um eine unspezifische Adsorption handelt, daß vielmehr die Aktivierung des Trypsins durch die Enterokinase eine stöchiometrische, also eine chemische ist.

Bei den Aktivierungserscheinungen der Lipase, eines fettspaltenden Enzyms, entstehen nach Willstätter <sup>4)</sup> als wirksame Systeme komplexe Adsorbate, die aus Lipase, Aktivator und Fett zusammengesetzt sind und etwa dem Schema:



entsprechen. Der Annahme chemischer Kräfte bei der Entstehung solcher Komplexe steht sicherlich nichts im Wege.

Für die Butyrinspaltung <sup>5)</sup> durch Lipase ist Leuzyl-glyzyl-glyzin ein sehr guter Aktivator. Wichtige Aktivatoren sind ferner die ölsauren Alkalien und die gallensauren Salze. Albumin hemmt die Lipasewirkung.

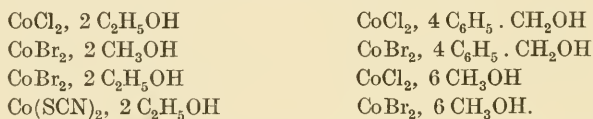
---

<sup>1)</sup> M. Bergmann, A. 443, 231 [1925]. <sup>2)</sup> R. Kuhn u. H. H. Schlubach, H. 143, 154 [1925]. <sup>3)</sup> E. Waldschmidt-Leitz, Naturw. 12, 133 [1924]; H. 132, 181 [1923/24]; H. 147, 286 [1925]. <sup>4)</sup> R. Willstätter, B. 55, 3601 [1922]. <sup>5)</sup> R. Willstätter u. Fr. Memmen, H. 129, 3 [1923].

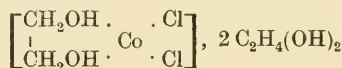
## Nachträge.

(Literatur berücksichtigt bis Ende Februar 1927.)

- Seite 14: Zur Frage nach der Konfiguration komplexer Platosalze siehe auch: H. R e i h l e n und K. T h. N e s t l e, Z. a. Ch. **159**, 343 [1927].
- Seite 23: Siehe zur Anmerkung 1) die statistische Übersicht der rein organischen Molekülverbindungen von H. R h e i n b o l d t, Z. Ang. **39**, 765 [1926], aus der sich in der Tat ergibt, daß bei den rein organischen Molekülverbindungen am häufigsten die Molekularverhältnisse 1 : 1 und 1 : 2 auftreten.
- Seite 40: Von D. M c I n t o s h, C. **1926**, II, 16 sind die folgenden beiden Alkohol-Halogen-Verbindungen beschrieben worden:  $2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{Br}_2$ .
- Seite 43: Von Metallsalzverbindungen einwertiger Alkohole seien noch die folgenden erwähnt (A. H a n t z s c h, Z. a. Ch. **159**, 275 [1927]):

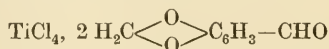


- Seite 44: Die Tatsache, daß von den Glykolverbindungen der Kobaltsalze das Bromid  $\text{CoBr}_2, 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  normalerweise rosa, das entsprechende Chlorid:  $\text{CoCl}_2, 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  aber blau gefärbt ist, erklärt A. H a n t z s c h, Z. a. Ch. **159**, 279 (1927) durch die Annahme, daß nur das rosafarbene Bromid in seiner Konstitution dem rosafarbenen Hexahydrat  $[\text{Co}(\text{OH})_6]\text{Br}_2$  entspricht, gemäß der Formel:  $[\text{Co}(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3]\text{Br}_2$ , daß aber das blaue Chlorid ein oder zwei Glykolemoleküle in zweiter Sphäre enthält, etwa entsprechend dem Schema:



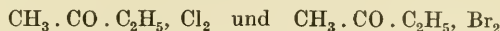
oder einem ähnlichen.

- Seite 52: Nach M a s a o H i r a i, C. **1926**, II, 2051 kommt dem Oxoniumchlorid des Aethers nicht die Formel:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, 5\text{HCl}$ , sondern die einfachere Zusammensetzung:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, 2\text{HCl}$  (F. =  $-87,3^\circ$ ) zu.
- Seite 55: Recht komplizierte Vorstellungen über die Konstitution der Aetherverbindungen der Alkylmagnesiumhalogenide werden von A. P. T e r e n t j e w, Z. a. Ch. **156**, 73 [1926] entwickelt.
- Seite 66: Ueber die D i c h t e n halochromer Verbindungen siehe S. S k r a u p und M. E i s e m a n n, A. **449**, 1 [1926].
- Seite 90: Bei den Verbindungen der Aldehyde ist noch:



zu erwähnen (rotes, kristallinisches Pulver); G. S c a g l i a r i n i und G. T a r t a r i n i, C. **1927**, I, 412.

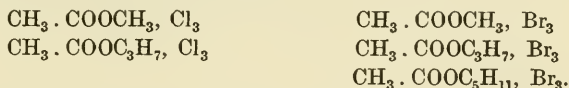
Seite 91: Zu den Verbindungen der Ketone mit Halogenen kommen noch:



hinzu; D. Mc Intosh, C. 1926, II, 16.

Seite 93: Bei den Metallsalzverbindungen aromatischer Ketone wäre noch die Verbindung:  $\text{TiCl}_4, \text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (orangegelb) einzufügen; G. Scagliarini und G. Tartarini, C. 1927, I, 412.

Seite 107: D. Mc Intosh (C. 1926, II, 16) hat neuerdings die folgenden Halogenverbindungen der Ester beschrieben:

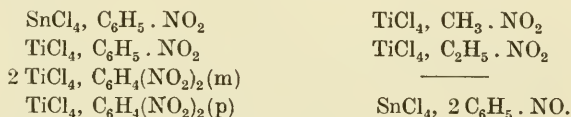


Seite 108: Zu den Metallsalzverbindungen der Ester gehört auch:  $\text{TiCl}_4, \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$  (hellgelb); G. Scagliarini und G. Tartarini, C. 1927, I, 412.

Seite 122: Neuere Angaben über die Assoziation von Karbonsäuren liegen von M. Trautz und W. Mochel, Z. a. Ch. 155, 20 [1926] vor. Kryoskopische Messungen der fünf niedrigsten Fettsäuren in Benzol und Nitrobenzol weisen auf eine zweifache bis dreifache Assoziation hin. Dampfdruckmessungen an den Säuren  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  bis  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$  ergeben Gleichgewichte zwischen der monomolekularen und der dimolekularen Form.

Seite 132: In jüngster Zeit sind auch die Trioxalatoaluminate:  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$  aktiviert worden, so daß nunmehr für die Komplexsalze des koordinativ sechswertigen Aluminiums die oktaedrische Gruppierung bewiesen ist; W. Wahl, B. 60, 399 [1927].

Seite 155: Durch eine Untersuchung von H. Reihlen und A. Hake, A. 452, 47 [1927] sind nunmehr auch Metallsalzverbindungen der Nitroso- und Nitrokörper bekannt:



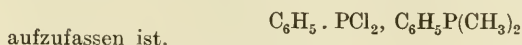
Seite 188: Neue halochrome Salze von Anilen sind in der Arbeit von F. Seidel, B. 59, 1894 [1926] beschrieben.

Seite 192: Über halochrome Verbindungen von Nitrilen liegt eine interessante Arbeit von J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 1596 [1926] vor.

Seite 194: Die Tabelle der Additionsprodukte der Nitrile ist durch folgende Verbindungen zu ergänzen (A. Naumann, B. 47, 250 [1914]; A. Hantzsch, Z. a. Ch. 159, 275 [1927]):

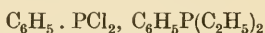


Seite 199: J. Meisenheimer und L. Lichtenstadt, A. 449, 227 [1926] zeigen, daß die von H. Köhler und A. Michaelis, B. 10, 814 [1877] beschriebene Verbindung:  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCl}$  in Wirklichkeit als Molekülverbindung:



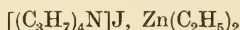


Entsprechend ist auch die Michaelis'sche Aethylverbindung:  $(C_2H_5)(C_6H_5)PCl$  als Additionsprodukt der Formel:



zu betrachten. Es handelt sich bei diesen neuartigen Molekülverbindungen anscheinend um eine Restaffinitätsabsättigung am Phosphoratom des tertiären Phosphins.

Seite 203: Affinitätsabsättigung am Zink müssen wir in der von F. Hein und F. A. Segitz, Z. a. Ch. 158, 167 [1926] dargestellten Verbindung:



annehmen.

Seite 213: Die Aminverbindungen des Kohlensuboxyds  $C_3O_2$  sind nach O. Diels und K. Hansen, B. 59, 2556 [1926] vielleicht Molekularadditionen.

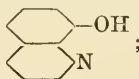
Seite 242: P. Pfeiffer, S. Golther und O. Angern, B. 60, 305 [1927], ist es gelungen, die Diäthylendiamin-päonol-kobaltisalze:



zu aktivieren und so ihre Natur als innere Metallkomplexverbindungen definitiv sicher zu stellen.

Seite 254: Ueber innere Komplexsalze von Isonitrosoketonen siehe noch Th. W. J. Taylor und E. K. Ewbank, C. 1927, I, 598. — Isonitroso-azetophenon ist ein empfindliches Reagens auf zweiwertiges Eisen; Bildung eines innerkomplexen Ferrosalzes; Fr. Kröhnke, B. 60, 527 [1927].

Seite 259: Zu den inneren Metallkomplexsalzen der Imine gehören auch die von R. Berg, J. pr. (2) 115, 178 [1927], dargestellten Metallverbindungen des Oxychinolins:



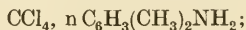
sie lassen sich zu analytischen Reaktionen verwenden. — Innere Metallkomplexsalze von  $\alpha$ -Ketoformhydroxamsäuren werden von C. Gastaldi und R. Stratta, C. 1926, II, 380, beschrieben.

Seite 264: Siehe auch die interessante Arbeit von K. Kunz und A. J. Kreß (B. 60, 367 [1927]): „Ueber die Eisenverbindung des Indigblaus“.

Seite 269: Die angeführten Arbeiten von Weißenberger und seinen Mitarbeitern sind durch folgende zu ergänzen: M. 46, 483 [1925]; J. pr. (2) 113, 171 u. 180 [1926].

Seite 298: Ueber merichinoide Salze siehe noch: J. Piccard, Am. Soc. 48, 2878 [1926].

Seite 375: Zu den Molekülverbindungen chlorierter Kohlenwasserstoffe gehört vor allem noch die Vereinigung von Tetrachlorkohlenstoff und p-Xylidin:



sie dient zur Reindarstellung des Amins; Patentanmeldung P. 40 135 vom 23. Mai 1920 (am 20. März 1922 zurückgezogen).

Seite 380: Zur Theorie der Adsorption an festen Grenzflächen siehe auch O. Ruff, B. 60, 426 [1927].

Seite 382: N. R. Dhar, Z. a. Ch. 155, 42 [1926] zieht aus der Tatsache, daß die Verteilungskoeffizienten von  $LiCl$ ,  $AgClO_4$ ,  $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ , Zitronensäure, Weinsäure usw. zwischen Wasser und nicht wäßrigen Lösungsmitteln viel größer sind als die Verhältniszahlen ihrer Löslichkeiten in diesen Medien, den Schluß,



daß in L ö s u n g e n Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff vorhanden sind, vor allem in denjenigen Medien, in denen der Stoff sehr leicht löslich ist.

- Seite 390: Die zuerst von W. D i l t h e y (J. pr. [2] 109, 301 [1925]) ausgesprochene Ansicht, daß die W i e l a n d s c h e n Verbindungen  $R_3N$ ,  $Br_3$  salzartig gemäß der Formel:  $[R_3N]^+ (Br_3)^-$  konstituiert sind, erhält durch eine Arbeit von E. W e i t z und H. W. S c h w e c h t e n, B. 60, 545 [1927], ihre Bestätigung.
- Seite 396: Den Halogeniden des Thoriums und Zirkoniums  $ThX_4$  und  $ZrX_4$  stellen sich im Verhalten gegen Phenole weitgehend die Titanhalogenide  $TiCl_4$  und  $TiBr_4$  an die Seite; G. S c a g l i a r i n i und G. T a r t a r i n i, C. 1927, I, 412.

### Berichtigungen.

- Seite 31: Die Formel  $(C_2H_5)_2O$ , 5 HCl ist zu ersetzen durch  $(C_2H_5)_2O$ , 2 HCl; siehe Nachtrag.
- Seite 33: Unter 2) ist statt B. 40, 3228 zu lesen B. 40, 3828.
- Seite 39: Die Literaturangabe unter 2) Z. El. 30, 601 bezieht sich auf v. H a l b a n.
- Seite 40: Die Verbindung  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , 2 HCl enthält in Wirklichkeit 5 HCl; unter 2) ist C. 1914 durch C. 1904 zu ersetzen.
- Seite 42: Unter 9) ist B. 21, 1853 zu ersetzen durch B. 21, 1835.
- Seite 54: Unter 2) lies statt „Rouvius“ Rouvier.
- Seite 55: Auf den Mechanismus der G r i g n a r d s c h e n Reaktionen ist in dieser Auflage des Buches noch nicht eingegangen worden.
- Seite 91: Unter 6) ist statt B. 35, 3635 zu setzen B. 35, 2635; siehe außerdem die Bemerkung zu Seite 55.
- Seite 154: Unter 3) ersetze P a u l y durch P a u l i.
- Seite 195: Ersetze unter 3) W. K o h l durch W. K o l l.
- Seite 238: Unter 4) ist R. 44, 150 zu ersetzen durch Rec. 44, 150.
- Seite 298: Unter 8) ist B. 56, 2008 zu ersetzen durch B. 56, 2068.
- Seite 306: Unter 2) ist der Name D e l l r i d g e zu ersetzen durch D e l b r i d g e.
- Seite 326 und 327: Je unter 4) ersetze den Namen M a r s i n i durch M a s s i n i.
- Seite 334: Unter 3) ersetze C. 116 durch C. 1916.
- Seite 342: Unter 6) ersetze Bl. 7, 34 (1892) durch Bl. 7, 34 (1867).
- Seite 371: Unter 7) ist der Name H. W i l l zu ersetzen durch W. W i l l.
- Seite 376: Unter 3) ist der Name H. U t k e zu ersetzen durch H. U t h e.
- Seite 396: Unter 3) ist die Seitenzahl 1275 wegzulassen.

## Namenverzeichnis.

### A.

Abderhalden, Emil 142. 329.  
 Abe, Ryuji 126.  
 Abenius, P. W. 311.  
 Ackermann, A., vgl. F. Straus.  
 Adler, M., vgl. H. Weil.  
 Agostinelli, C., vgl. R. Ciusa.  
 Ahrens, F. B. u. A. Stapler 55. 57.  
 Allain-le Canu, J. 108.  
 Allendorff, P., vgl. A. Klages.  
 Ammann, H., vgl. H. Fischer.  
 Andersen, A. C., vgl. E. Biilmann.  
 Anderson, L. C., vgl. M. Gomberg.  
 André, G. 113.  
 Angern, Olga, vgl. P. Pfeiffer.  
 Anschütz, Richard 374. 376.  
 — u. G. Schröter 374.  
 Arbusoff, A. 199.  
 Archibald, Ebenezer Henry u. Mc  
 Intosh 31. 40. 52. 91.  
 Ardell, E. 160.  
 Armstrong, E. Fr. u. K. S. Cald-  
 well 413.  
 Arndt, F. u. J. Pusch 64. 97.  
 Arnoldi, H., vgl. K. A. Hofmann.  
 Aronowsky, A., vgl. H. Prings-  
 heim.  
 Arrhenius, Svante 89.  
 Astruc, A. u. H. Murco 116.  
 Attack, Fr. W. 257.  
 Atterberg, Al. 56.  
 Auer, Al., vgl. R. Kremann.  
 Auger, V. 171.  
 Auwers, Karl v. u. V. Meyer 377.

### B.

Babel, A., vgl. R. Weinland.  
 Badische Anilin- u. Sodafabrik  
 115.  
 Baerlocher, G., vgl. R. Weinland.  
 Baeyer, Adolf v. 25. 65. 172. 173. 176.  
 177. 181. 344.  
 — u. Heinrich Caro 344. 370.  
 — u. E. Kochendoerfer 333.  
 — u. A. Villiger 26. 27. 29. 41. 52.  
 67. 81. 90. 92. 107. 175. 193. 304. 311.  
 325. 328. 334.  
 Baier, E., vgl. R. Weinland.  
 Baker, J., vgl. A. Ling.

Bamberger, Eugen 396.  
 — u. E. Hindermann 397.  
 — u. J. Kunz 397.  
 Barbieri, G. A. 115. 129. 135. 248.  
 249.  
 Barreswill 47.  
 Barret, E. L., vgl. C. H. Wood.  
 Baruttschisky, Iwan, vgl. A. Ro-  
 senheim (238).  
 Baskerville, Ch., vgl. F. P. Venable.  
 Batscha, B. 103.  
 Baud, E. 106. 377.  
 Baudisch, O. 256.  
 — u. H. Rom 256.  
 Bauer, A. u. E. Klein 43.  
 Bauer, K., vgl. J. Meisenheimer.  
 Bayer, Friedr. & Co., Farbenfabriken  
 376.  
 Bayliss, W. M. 155.  
 Beard, St. H., vgl. J. Sudborough.  
 Beck, G., vgl. J. Lifschitz.  
 Beckenkamp, J., vgl. A. Claus.  
 Becker, K. u. W. Jancke 122.  
 Becker, R., vgl. W. Hieber.  
 Bedson, P. P. 57.  
 Béhal, A. u. E. Choay 321.  
 Beißwenger, A., vgl. H. Kauff-  
 mann.  
 Beketow, N. N., vgl. N. S. Kurna-  
 kow.  
 Belloni, E. 135.  
 Bellucci, J. u. L. Grassi 92. 325.  
 326.  
 Bémont, G., vgl. A. Etard.  
 Benckiser, Th., vgl. R. Nietzki.  
 Benewolensky, J., vgl. L. Tschu-  
 gajeff.  
 Benrath, A. 43.  
 Benz, G. 370.  
 Béranger, L., vgl. P. Freundler.  
 Berg, R. 418.  
 Bergmann, Max 52. 415.  
 — u. M. Gierth 379.  
 — u. E. Kann 326.  
 — u. Fr. Radt 105.  
 Berl, E. u. W. Schwebel 308.  
 Berthelot, M. 342. 353. 363.  
 Bertolo, P. 374.  
 Bertram u. Walbaum 325.  
 Bertrand, Ar. 106.  
 Bessaritsch, R., vgl. W. Steinkopf.

Bettag, L., vgl. H. Wieland.  
 Betti, M. 305.  
 Biilmann, Einar 210.  
 — u. A. C. Andersen 210.  
 — u. A. Hoff 210.  
 Biltris, Al. 292.  
 Biltz, H. u. A. Jeltsch 261.  
 Biltz, W. 54.  
 Binder, K., vgl. R. Weinland.  
 Birnbaum, K. 209. 210.  
 Bisset, Cr. C., vgl. W. E. St. Turner.  
 Blaise, Ed. E. 54. 55. 56. 57. 108.  
 Blankenhorn, H., vgl. F. Straus.  
 Blomstrand, Chr. Wilh. 161. 226.  
 — u. C. Enebuske 164.  
 — u. Hj. Löndahl 164.  
 — u. C. Rudelius 161. 164.  
 — u. M. Weibull 164.  
 Bockisch, F., vgl. A. Grün.  
 Boedecker, E., vgl. A. Grün.  
 Böeseken, J. 49. 106. 160. 408. 409.  
 — u. J. Meulenhoff 249.  
 — u. J. A. Mys 235. 249.  
 Böhrringer, C. F. & Sohn 125. 315.  
 Bötttinger, C. 118.  
 Böttler, Theodor, vgl. P. Pfeiffer.  
 Bolton, E. K., vgl. Ch. L. Jackson.  
 Booge, J. E., vgl. J. Kendall.  
 Borsche, W. 294.  
 — u. M. Gerhard 97.  
 Bosch, C. 115.  
 Bouchardat, G. 25. 40.  
 Boussingault 119.  
 Bowen, A. R., vgl. G. Th. Morgan.  
 Bragg, W. u. G. P. Morgan 134.  
 Bramley, A. 308. 334.  
 Brand, K. 180. 187.  
 — u. O. Stallmann 155. 159. 172. 173.  
 — u. A. Wirsing 197.  
 Brandt, W., vgl. W. Manchot.  
 Brass, W., vgl. O. Wallach.  
 Bredig, G. 405.  
 — u. K. Fajans 413.  
 — u. P. S. Fiske 413.  
 — u. R. A. Joynes 127.  
 Breukeleveen, van 314.  
 Brittlebank, C., vgl. V. Kohl-  
 schütter.  
 Brown, B. M., vgl. Norris.  
 Browning, K. C. 52.  
 Brühl, Jul. Wilh. 143.  
 Bruni, G. 231. 337.  
 — u. L. Ferrari 362.  
 — u. C. Fornara 231.  
 — u. E. Tornani 363.  
 Bruson, H. A., vgl. H. Staudinger.  
 Buck, J. S. u. J. M. Heilbron 323.  
 — vgl. auch J. M. Heilbron.  
 Buehler, C. A. u. Alice G. Heap 359.  
 Buff, H. L. 41.  
 Bugge, G., vgl. K. A. Hofmann.  
 Buguet, A. 359. 362.  
 Bulgrin, W., vgl. A. Rosenheim.

Bullnheimer, Fr. 233.  
 — u. E. Seitz 248.  
 Burckhardt, Herm., vgl. H. Kauff-  
 mann.  
 Burmeister, R., vgl. A. Michaelis.  
 Burrow, G. J. u. E. E. Turner 202.  
 Butlerow, Alex. 127.

C.

Cahours, Aug. An. Th. u. H. Gal 201.  
 Caille, E. 323.  
 Calame, P. 247.  
 Caldwell, K. S., vgl. E. Fr. Arm-  
 strong.  
 — vgl. A. Hantzsch.  
 Callegari, A. 254.  
 Calzolari, F. 114.  
 Cambi, Livio 92. 107. 117. 194. 203.  
 Carius, L. 119.  
 Carleton, P. W., vgl. Ch. L. Jackson.  
 Carlinfanti, E. u. M. Levi-Mal-  
 vano 122.  
 Caro, Heintz, vgl. A. v. Baeyer.  
 Carpenter, Cl. D., vgl. J. Kendall.  
 Carrara, G. 167.  
 Carrick, J. T. 126.  
 Carstanjen, E. 294.  
 Carter, S. R., vgl. G. Th. Morgan.  
 Caspar, Joh., vgl. J. Meisenheimer.  
 Cherbuliez, E. 155.  
 Chlopin, W., vgl. L. Tschugajeff.  
 Choay, E., vgl. A. Béhal.  
 Chodnew, A. 24. 43.  
 Chojnacki, C. 209.  
 Christmann, Fr., vgl. St. Gold-  
 schmidt.  
 Ciusa, Riccardo u. C. Agostinelli  
 369.  
 — u. L. Vecchiotti 337. 344. 350. 351.  
 369. 370.  
 Clarke, L., vgl. C. L. Jackson.  
 Claus, A. 169.  
 — u. J. Beckenkamp 374.  
 — u. E. Istel 223.  
 Clover, A. M. 106. 108. 111. 113.  
 Collie, J. N. u. B. D. Steele 32.  
 — u. Th. Tickle 25. 26. 31. 34. 96.  
 Collmann, A., vgl. A. Strecker.  
 Comstock, W. J. 112.  
 Conant, J. B., L. F. Small u. B. S.  
 Taylor 174.  
 Cone, I. H., vgl. M. Gomborg.  
 Copaux, H. 203.  
 Cousin, H. 291.  
 Crafts, J. M., vgl. Ch. Friedel.  
 Csanyi, Wilh., vgl. R. Kremann.  
 Curti, A., vgl. M. Giua.

D.

Dafert, O. A. 210.  
 Dahl, P., vgl. R. Scholl.

Davidsohn, J., vgl. A. Rosenheim.  
 Dawson, H. M. u. Ch. A. Mount-  
 ford 331.  
 Debus, Heinr. 166.  
 Dehnert, Fr. u. W. König 48.  
 Delbrige 306.  
 Delépine, Marcel 132. 250.  
 Demarçay, E. 109. 158. 160.  
 Demassieux 171.  
 Denigès, G. 210.  
 Denstorff, Oskar, vgl. A. Hantzsch.  
 Denzel, Wilh., vgl. R. Weinland.  
 Dernikos, D., vgl. H. Pringsheim.  
 Dessaigues 46. 143.  
 Dhar, N. R. 418.  
 Diels, O. u. K. Hansen 418.  
 — u. W. Koll 195.  
 Dietrich, K., vgl. R. Kremann.  
 Dietzel, R. u. J. Naton 105.  
 — vgl. auch H. Stobbe.  
 Dilthey, Walther 179. 180. 186. 241.  
 242. 419.  
 — u. F. Eduardoff u. F. J. Schu-  
 macher 241.  
 — u. O. Rauchhaupt 93.  
 — u. Mitarbeiter 182.  
 Dimroth, O. 242. 245. 271.  
 — u. Th. Faust 242.  
 — u. Fr. Ruck 246.  
 Dittmar, M. 223.  
 Dittrich, A. u. C. L. Paal 374.  
 Domonitzki, N. 54. 56.  
 Dorp, W. A. van, vgl. S. Hooge-  
 werff.  
 Drazil, H., vgl. R. Kremann.  
 Drechsel, Heinr. F. E. 194.  
 Drew, H. D. K., vgl. G. Th. Morgan.  
 Druce, J. G. F. 228.  
 Dubreuil, L., vgl. L. J. Simon.  
 Dufau, E., vgl. G. Patein.  
 Dumas u. Péligot 90.

## E.

Easterfield, T. H., vgl. W. J. Sell.  
 Ebert, L. 39.  
 Eckenroth, H. 315.  
 Ecker, O., vgl. F. Straus.  
 Eckert, Fr., vgl. R. Pummerer.  
 Eduardoff, F., vgl. W. Dilthey.  
 Effront, J., vgl. F. Kehrman.  
 Efremow, N. 308.  
 Ehrhardt, U., vgl. K. A. Hofmann.  
 Ehrlich, P. u. P. Karrer 202.  
 Eichengrün, A. u. L. C. Marquart  
 374.  
 Eichler 46.  
 Eichwald, E., vgl. D. Vorländer.  
 Einhorn, A. u. A. Prettner 375.  
 — u. Ed. Ruppert 321.  
 Eisemann, M., vgl. S. Skraup.  
 Eißler, Fr., vgl. H. Pringsheim.  
 Ekman 90.

Elbs, K. 337. 363.  
 Elias, Alfred, vgl. H. Simonis.  
 Emery, W. O. 112.  
 Emmert, B. 274.  
 — u. Mitarbeiter 298.  
 Enebuske, Cl., vgl. Ch. W. Blom-  
 strand.  
 Engel 42.  
 Engelhardt, H. u. R. Maddrell  
 118. 127.  
 Engels, C., vgl. J. Messinger.  
 English, S. u. W. Turner 313.  
 Ephraim, Fr. 217.  
 Esser, W., vgl. W. Schoeller.  
 Etard, A. u. G. Bémont 52.  
 Euler, Hans v. 144. 149. 391. 412. 414.  
 — u. K. Rudberg 144. 149.  
 Ewbank, E. K., vgl. Th. W. J. Taylor.

## F.

Färber, E., vgl. H. Stobbe.  
 Fajans, K. 413.  
 — vgl. auch G. Bredig.  
 Falke, E., vgl. F. Kehrman.  
 Farmer, R. Cr. 126.  
 Faust, Th., vgl. O. Dimroth.  
 Faworsky, A. E. 31. 32. 40. 392.  
 Fay, J., vgl. E. Fischer.  
 Fecht, H. 51.  
 Fehrmann, W. 370.  
 Feigl, Fr. 115. 233. 238. 255. 258.  
 — u. R. Kobiliansky 311. 324. 400.  
 Feilitsch, v. 113.  
 Fernandes, L. 239. 250.  
 Ferrari, L., vgl. G. Bruni.  
 Ficken, K., vgl. H. Ley.  
 Fierz, H. Ed. u. H. Köchlin 186.  
 Finekh, C. 112.  
 Finekh, K., vgl. O. Piloty.  
 Fiquet, E. 373.  
 Fischer, Emil 25. 401. 403.  
 — u. J. Fay 119.  
 — u. O. Fischer 145.  
 Fischer, Ernst, vgl. D. Vorländer.  
 Fischer, F. G., vgl. H. Wieland.  
 Fischer, Hans u. H. Ammann 262.  
 — u. J. Hilger 263.  
 — u. K. Schneller 264. 373.  
 — u. M. Schubert 262.  
 — u. Mitarbeiter 263.  
 Fischer, K., vgl. E. Weitz.  
 Fischer, Otto 358.  
 — u. W. Hoffmann 372.  
 — u. H. Ziegler 100.  
 — vgl. auch Emil Fischer.  
 Fiske, P. S., vgl. G. Bredig.  
 Fittig, Rud. u. Hintz 363.  
 — u. E. Ostermayer 363.  
 — u. A. Schmitz 363.  
 Fitz, A. 129. 134.  
 Flach, El., vgl. A. Skrabal.  
 Flater, E., vgl. P. Pfeiffer.



Fleischer, A. u. A. Kekulé 25. 92.  
 Fluck, H., vgl. E. Fromm.  
 Foerster, F., vgl. F. Mylius  
 Forcand, de 42. 43. 204.  
 Fornara, C., vgl. G. Bruni.  
 Forster, M. O., vgl. Tilden.  
 Fränkel, D., vgl. L. Tschugajeff.  
 Fränkel, S. 47. 108.  
 Frankland, Ed. 203.  
 Frankland, P. F. u. Wm. Frew 46.  
 Franklin, A. J., vgl. J. M. Norris.  
 Franzen, Hartwig 107. 352.  
 Frémy, Ed. 126.  
 Freudenberg, K. 316.  
 Freund, M. 41.  
 Freundler, P. u. L. Béranger 373.  
 Freundlich, L., vgl. S. Skraup.  
 Frew, Wm., vgl. P. F. Frankland.  
 Fricke, R. u. L. Havestadt 56. 90.  
 92. 155.  
 — u. O. Rode 193. 194.  
 — u. F. Ruschhaupt 92. 112. 194.  
 Friedel, Ch. 25. 51.  
 — u. J. M. Crafts 342. 363. 407—410.  
 Friend, I. N., vgl. W. Manchot.  
 Fritsch, J., vgl. R. Kremann.  
 Fritzmann, E. 169. 170.  
 Fritzsche, J. 353. 354. 359. 363.  
 Frölich, O. 42.  
 Fromm, E. u. H. Fluck 31.  
 Fulton, J. D. 376.

G.

Gaißer, Fr., vgl. R. Weinland.  
 Gal, H., vgl. A. A. Th. Cahours.  
 Gall, H., vgl. W. Manchot.  
 Galletly, J. 363.  
 Gangloff, W. G. u. W. E. Henderson 117.  
 — vgl. auch W. E. Henderson.  
 Garfunkel, H., vgl. O. Hinsberg.  
 — vgl. A. Rosenheim.  
 Garnier, vgl. P. Pascal.  
 Gasselin, M. V. 56.  
 Gaßner, S., vgl. R. Pummerer.  
 Gastaldi, C. u. R. Stratta 418.  
 Gattermann, L. 388.  
 Gaubert, P. 313.  
 Gauthier, D. 47. 194.  
 Genvresse 194.  
 Gerhardt, Math., vgl. W. Borsche.  
 Ghosh, Broj. N. 111. 112.  
 Gibbons, Will. A., vgl. J. Kendall.  
 Gibson, Ch. St. 363.  
 Gibson, J. A., vgl. Torrey.  
 Gierth, M., vgl. M. Bergmann.  
 Gildemeister, Ed., vgl. O. Wallach.  
 Gill, C. H. 47.  
 Giovanozzi, G. 363.  
 Giua, Mi. 305. 310. 337.  
 — u. Mo. Giua 369.  
 — u. A. Marcellinou. A. Curti 392.

Giua. Mo., vgl. Mi. Giua.  
 Glaßmann, B. 135.  
 Goebel, F., vgl. P. Pfeiffer.  
 Goedike, R. v. 304. 305. 337. 354. 364.  
 365. 371.  
 Göttig, Ch. 42.  
 Goldschmidt, E., vgl. R. J. Meyer.  
 Goldschmidt, H. u. A. Thuesen 411.  
 — u. O. Udby 411.  
 Goldschmidt, Stef. 281.  
 — u. Fr. Christmann 22. 277. 291.  
 Goldschmiedt, G. 329.  
 — u. M. v. Schmidt 336. 342. 365.  
 Golther, S., vgl. P. Pfeiffer.  
 Gombert, Mos. 29. 171. 172. 176. 177.  
 377.  
 — u. L. C. Anderson 101.  
 — u. L. H. Cone 41. 90. 96. 97. 98. 103.  
 172. 173. 176. 181. 378.  
 — u. L. H. Cone u. L. P. Kyriakides 65.  
 — u. C. S. Schoepfle 378.  
 Graebe, C. 342. 353. 363.  
 — u. J. Jequier 371.  
 Graf, Fr., vgl. H. Lecher 7.  
 Graham, Th. 24.  
 Grasser, G., vgl. R. Kremann.  
 Grassi, L., vgl. J. Bellucci.  
 Grau, R., vgl. H. Ley.  
 Greer, W. N., vgl. Ch. A. Kraus.  
 Grignard, V. 56. 171.  
 — u. G. Rivat 116.  
 Groschuff, E. 126.  
 Groß, K., vgl. R. Weinland.  
 Großmann, H. u. B. Schück 261.  
 Groves, C. E. 295.  
 Grün, Ad. 46. 108.  
 — u. E. Bockisch 32. 36. 44.  
 — u. E. Boedecker 36. 44.  
 — u. J. Husman 45.  
 — u. H. Nossowitsch 49.  
 Grünkraut, A., vgl. G. Jantsch.  
 Grüttner, G., vgl. S. Hilpert.  
 Günther, O., vgl. K. Kunz.  
 Gundelach, E. 134.  
 Gußmann, E., vgl. R. Weinland.  
 Gustavson, Gab. 29. 108. 211.  
 Guye, Ph. A., vgl. A. Wroczynski.  
 Guyot, A., vgl. Al. Haller.

H.

Haakh, H. 277. 279.  
 Haas, J., vgl. W. Manchot.  
 Haas, Ot., vgl. R. Kremann.  
 Haertel, R., vgl. H. Stobbe.  
 Hake, A., vgl. H. Reihlen.  
 Haller, Al. u. A. Guyot 358.  
 Halperin, O., vgl. P. Pfeiffer.  
 Hanriot, M. 56.  
 Hansen, K., vgl. O. Diels.  
 Hansgirg, Fr., vgl. R. Scholl.



- Hantzsich, A. 27. 30. 38. 58. 65. 123.  
 174. 178. 180. 198. 255. 315. 323. 335.  
 348. 416. 417.  
 — u. K. S. Caldwell 171. 391.  
 — u. O. Denstorff 32.  
 — u. J. Heilbron 255.  
 — u. Fr. Hein 349.  
 — u. K. H. Meyer.  
 — u. P. W. Robertson 197.  
 — u. R. Robison 255.  
 — vgl. K. H. Meyer 174.  
 Harger, R. N. 331. 398.  
 Harrison, W. F., vgl. G. Th. Morgan.  
 Hartley, Er. G. J. 391.  
 Hartley, H. u. N. G. Thomas 376.  
 Hartmann, Fr., vgl. K. Kraut.  
 Hatcher, W. H. u. F. W. Skirrow  
 334.  
 Hauer, C. v. 118.  
 Havestadt, L., vgl. R. Fricke.  
 Hayakawa, M., vgl. D. Vorländer.  
 Heap, A. G., vgl. C. A. Buehler.  
 Hebebrand, A. 296. 333.  
 Heidrich, K. 372.  
 Heilbron, J., vgl. A. Hantzsich.  
 Heilbron, J. M. u. J. S. Buck 304.  
 — vgl. auch J. S. Buck.  
 Hein, F. u. F. A. Segitz 418.  
 Hein, Fr., vgl. A. Hantzsich.  
 — vgl. K. Schäfer.  
 Heindl, J. B. 25. 42.  
 Heintz, W. 134.  
 Heinzler, J., vgl. R. Weinland.  
 Hell, C. M. u. A. Ritter 52.  
 Hemmelmayr, F., vgl. R. Kremann.  
 Hempel, St., vgl. F. Kehrman.  
 Henderson, W. E. u. W. G. Gang-  
 loff 210.  
 — vgl. auch W. G. Gangloff.  
 Hendrixson, W. S. 122.  
 Henke, R., vgl. G. Weißenberger.  
 Henke, W. 193. 194.  
 Hennig, K., vgl. H. Rheinboldt.  
 Henrichsen, A., vgl. R. Weinland.  
 Hepp, P. 336. 340. 349. 353. 354. 355.  
 359. 361. 362. 365. 366. 367.  
 Herman, H. N., vgl. Ch. L. Jackson.  
 Hermans, P. H. 238. 249.  
 Herrmann, F. 159. 160.  
 Hertel, Ed. 342. 345. 351. 356.  
 — u. J. Mischnat 351.  
 Herz, Al., vgl. R. Weinland.  
 Herz, R. 367.  
 Herzenstein, A., vgl. C. W. Schlenk.  
 Heß, Kurt 48.  
 — u. W. Weltzien 183.  
 — u. W. Wustrow 91.  
 — vgl. auch H. Rheinboldt.  
 — vgl. auch W. Weltzien.  
 Hesse, O. 194. 294.  
 Heuck, Cl., siehe H. Lecher.  
 Heuser, E. 48.  
 Heusler 42.  
 Hewitt, J. Th. 196.  
 — u. W. J. Pope 196. 197.  
 Heyn, W., vgl. F. Straus.  
 Hibbert, H. u. J. J. Sudborough  
 355. 366. 368.  
 — vgl. auch J. J. Sudborough.  
 Hieber, W. 109.  
 — u. R. Becker 109.  
 — u. R. Wagner 222.  
 Hilger, J., vgl. Hans Fischer.  
 Hilpert, S. u. G. Grüttner 58. 204.  
 — u. L. Wolf 205.  
 Hindermann, E., vgl. E. Bam-  
 berger.  
 Hinsberg, O. u. H. Garfunkel 300.  
 Hintz, E., vgl. R. Fittig.  
 Hirai, M. 91. 416.  
 Hirzel, G. 46.  
 Hlasiwetz, H. 92. 313.  
 Höber, R. 154.  
 Höbold, K., vgl. K. A. Hofmann.  
 Hönigsberg, E., vgl. R. Kremann.  
 Hoff, Agnes, vgl. E. Biilmann.  
 Hoff van't, Jac. Hen. 26. 386.  
 Hoffmann, Fr., vgl. H. Schmidt.  
 Hoffmann, R. 126.  
 Hoffmann, W., vgl. Otto Fischer.  
 Hofmann, A. W. v. 158. 194.  
 Hofmann, K. A. und H. Arnoldi 213.  
 — u. G. Bugge 194. 218. 219.  
 — u. U. Ehrhardt 261.  
 — u. H. Kirmreuther 60. 102. 103.  
 369.  
 — u. H. Kirmreuther u. A. Thal  
 101. 173.  
 — u. F. Küspert 212.  
 — u. A. Metzler u. K. Höbold 100.  
 101. 103. 192. 196.  
 — u. A. Metzler u. H. Lecher 31.  
 33. 65. 98. 100.  
 — u. R. Roth u. K. Höbold u. A.  
 Metzler 31. 33. 101.  
 Hofmeister, Fr. 149.  
 Hohl, H., vgl. R. Kremann.  
 Hohlfeld, E., vgl. O. Ruff.  
 Hogrefe, J., vgl. F. Knoevenagel.  
 Hoogewerff, S. u. W. A. van Dorp  
 41. 94. 116. 121.  
 Hopff, H., vgl. K. H. Meyer.  
 Houben, J. u. E. Pfankuch 417.  
 Hüssy, W., vgl. F. Straus.  
 Hurwitz, O. 48.  
 Husemann, A. 159. 160.  
 Husmann, J., vgl. A. Grün.  
 Huthmann, Ph., vgl. R. Weinland.

## I.

- Ihlder, H. 143.  
 Iljin, S., vgl. L. Tschugajeff.  
 Ingenhoes, P. H. B. 118.  
 Ismailski, W. 189.  
 Istel, E., vgl. A. Claus.

J.

- Jackson, Ch. L. u. E. K. Bolton 295.  
 — u. P. W. Carleton 295.  
 — u. L. Clarke 296. 297. 350. 351. 368.  
 — u. H. N. Herman 374.  
 — u. R. D. Mc Laurin 291.  
 — u. G. Oenslager 275. 291. 292. 294.  
 — u. H. C. Porter 291.  
 — u. F. W. Russe 295.  
 Jacobs, W. 32. 92.  
 Jacobsen, E. 376.  
 Jacobsen, O. G. 42.  
 Jacobsen, P. H., vgl. C. Liebermann.  
 Jaeger, F. M. 127. 132. 377.  
 Jancke, W., vgl. K. Becker.  
 Janetzki, E., vgl. R. Kremann.  
 Jantsch, G. 248.  
 — u. A. Grünkraut 248.  
 — u. W. Urbach 396.  
 — u. Mitarbeiter 396.  
 Jaschinowski, K., vgl. A. Wohl.  
 Jefremow, N. 362. 363.  
 Jeltsch, A., vgl. H. Biltz.  
 Jenkins, J. D. 313.  
 Jenner, F. W., vgl. J. Lifschitz.  
 Jequier, J., vgl. C. Graebe.  
 Joannis, A. 217.  
 Jörgensen, S. M. 4. 49. 209.  
 Joithe, A., vgl. K. B. Rosenmund.  
 Josephson, K. 412.  
 Jotsitsch 183.  
 Joyner, R. A., vgl. G. Bredig.

K.

- Kablukow, J. u. A. Ssachanow 155. 211.  
 Kachler, J. 92.  
 Kalkmann, D., vgl. A. Werner.  
 Kane, R. 42.  
 Kann, E., vgl. M. Bergmann.  
 Kanow, F. P., vgl. N. S. Kurnakow.  
 Karrer, P. 48. 54. 202.  
 — u. C. Nägeli u. H. Weidmann  
 — u. L. Wilbuschewich 231.  
 — vgl. auch P. Ehrlich.  
 Kassatkin, F., vgl. A. Shukow.  
 Kauffmann, H. J. 85.  
 — u. A. Beißwenger 205.  
 — u. F. Kieser 83. 205.  
 Kauffler, F. u. E. Kunz 35.  
 Kehrmann, F. 181. 191. 198. 278. 300.  
 — u. J. Effront 61.  
 — u. E. Falke 52.  
 — u. St. Hempel 198.  
 — u. M. Mattisson 64. 100.  
 — u. F. Wentzel 172. 175.  
 Kekulé, Aug. 131. 275. 386.  
 — vgl. auch A. Fleischer.

- Kendall, J. 41. 96. 121. 122. 306. 309. 324. 337.  
 — u. J. E. Booge 107.  
 — u. Cl. D. Carpenter 41. 106. 116.  
 — u. W. A. Gibbons 90. 91. 304. 306.  
 Kenyon, J., vgl. R. H. Pickard.  
 Kieser, F., vgl. H. Kauffmann.  
 Kindler, K. 393.  
 King und Palma 136.  
 Kirchheisen, Mariette, vgl. H. Rheinboldt.  
 Kirmreuther, H., vgl. K. A. Hofmann.  
 Klänhardt, F., vgl. A. Windaus.  
 Klages, A. 91. 94. 95.  
 — u. P. Allendorff 62.  
 — u. G. Lickroth 62.  
 Klason, P. 161. 164.  
 — u. J. Wanselin 161. 200.  
 Klein, E., vgl. A. Bauer.  
 Klein, L. 193.  
 Klinger, H. K. 296.  
 Klosmann, Math., vgl. P. Pfeiffer.  
 Knappe, E. 312. 316.  
 Knecht, E. 41.  
 Knoevenagel, F. u. J. Hogrefe  
 — u. F. Mertens 382.  
 Knorr, Angelo 280. 298.  
 — vgl. auch C. W. Schlenk.  
 Knox, J. u. H. R. Will 100.  
 Kobiliansky, R. vgl. Fr. Feigl.  
 Koboseff, L. 90. 91. 92.  
 Koch, A., vgl. Ed. Wedekind.  
 Kochendoerfer, E., vgl. A. v. Baeyer.  
 Köchlin, H., vgl. H. E. Fierz.  
 Köhler, H. u. A. Michaelis 417.  
 König, J., vgl. W. Manchot.  
 König, W. 67. 192.  
 — u. Mitarbeiter 298.  
 — vgl. auch Fr. Dehnert.  
 Körner, G. u. A. Menozzi 140.  
 Kohler, E. P. 26. 29. 56. 62. 92. 93. 100. 106.  
 Kohlschütter, V. u. C. Brittlebank 168.  
 Kohn, E. 47.  
 Kolbach, K. 62.  
 Koll, W., vgl. O. Diels.  
 Kondakow, J. 210.  
 Konowalow, M. 170. 407.  
 — u. W. A. Plotnikow 407.  
 Korczynski, A. 196. 197.  
 Korn, Fr., vgl. P. Praetorius.  
 Koslow, N., vgl. Tschelinzew.  
 Kossel, Al. 154.  
 Kostanecki, St. v. u. R. Rutishauser 72.  
 Krafft, G., vgl. A. Pictet.  
 Krafft, P., vgl. H. Ley.  
 Kraus, Ch. A. u. W. N. Greer 221. 222. 225.  
 — u. W. V. Sessions 222.

- Krause, E. 203. 228.  
 — u. B. Wendt 57. 204.  
 Kraut, K. 126.  
 — u. Fr. Hartmann 142.  
 Kremann, R. 265. 272. 281. 289. 308.  
 313. 315. 337. 372.  
 — u. Al. Auer 313. 314. 331.  
 — u. W. Csanyi 331.  
 — u. K. Dietrich 309. 314. 315.  
 — u. H. Drazil 327. 329.  
 — u. G. Grasser 272. 331. 336. 358.  
 359. 360.  
 — u. Ot. Haas 320. 321. 359.  
 — u. J. Fritsch 330. 377.  
 — u. F. Hemmelmayr u. H. Rie-  
 mer 331.  
 — u. E. Hönigsberg u. O. Mauer-  
 mann 359. 360. 361.  
 — u. H. Hohl 333.  
 — u. H. Hohl u. R. Müller 329.  
 — u. E. Janetzki 320.  
 — u. R. Kropsch 107.  
 — u. E. Lupfer u. O. Zawodsky  
 331. 333.  
 — u. H. Marktl 309. 310. 321.  
 — u. O. Mauermann 366. 376.  
 — u. O. Mauermann u. V. Oswald  
 316.  
 — u. R. Müller 361.  
 — u. Fr. Odelga 308.  
 — u. Fr. Odelga u. O. Zawodsky  
 330. 376.  
 — u. B. Petritschek 331.  
 — u. K. Pogantsch 305.  
 — u. O. Rodinis 315. 331.  
 — u. R. Schadinger 370.  
 — u. F. Slovak 331. 334. 335.  
 — u. W. Strohschneider 331.  
 — u. H. Strzelba 337. 361. 362.  
 369.  
 — u. G. Weber u. H. Zechner 313.  
 323.  
 — u. M. Wenzing 314.  
 — u. F. Wischo u. R. Paul 308.  
 — u. O. Wlk 316. 328. 329. 372.  
 — u. O. Zawodsky 358. 360.  
 — u. L. Zechner 304. 305. 314. 331.  
 372.  
 — u. L. Zechner u. H. Drazil 311.  
 324.  
 Kreß, A. J., vgl. K. Kunz.  
 Kröhnke, Fr. 418.  
 Kronberg, H. 29.  
 Kropsch, R., vgl. R. Kremann.  
 Krüger, M. 143.  
 Küspert, F., vgl. K. A. Hofmann.  
 Küster, W. 233. 327.  
 Kuhlmann, Fr. 43. 57.  
 Kuhn, R. 414.  
 — u. H. Münch 414.  
 — u. H. H. Schlubach 415.  
 Kunz, E., vgl. F. Kaufler.  
 — Jac., vgl. E. Bamberger.  
 Kunz, K. u. O. Günther 264.  
 — u. A. J. Kreß 418.  
 — u. K. Sehrbunt 264.  
 — u. W. Stühlinger 264.  
 Kunze, K., vgl. D. Vorländer.  
 Kuriloff, B. 330. 363. 365.  
 Kurnakow, N. S. 166. 167. 168. 169.  
 — u. N. N. Beketow 109.  
 — u. S. J. Perelmutter u. F. P.  
 Kanow 109.  
 — u. Mitarbeiter 270.  
 Kusnezow, P. 113.  
 Kyriakides, L. P., vgl. M. Gom-  
 berg.  
 L.  
 Lacombe, H. 134.  
 — vgl. auch G. Urbain.  
 Ladenburg, A. u. M. Scholtz 80.  
 105.  
 Lallemand, A. 294.  
 Landolph, Fr. 31. 92.  
 Lang, R., vgl. J. Schmidlin.  
 Lange, H., vgl. J. Meisenheimer.  
 Langmuir, J. 380.  
 Lapraik, W. 131.  
 Latschinow, P. 324.  
 Lavoux, J. 211.  
 Lecher, H. u. Fr. Graf 345.  
 — u. C. Heuck 167.  
 — vgl. auch K. A. Hofmann.  
 — vgl. auch H. Wieland.  
 Ledbury, Wilf., vgl. G. Th. Morgan.  
 Lederer, K. 170.  
 Leeuw, H. L. de, vgl. A. Smits.  
 Léger, E. 308.  
 Lehmann, Fr., vgl. A. Rosenheim.  
 Lemoult, P. 343. 351. 368.  
 Leopold, G. H. 303.  
 Lerch, J. U. 99.  
 Lescœur, H. 126. 127.  
 Lesser, R. 392.  
 Leulier, A. 305.  
 Levene, Ph. A. u. C. J. West 108.  
 Levi, W. 376.  
 Levi-Malvano, M., vgl. E. Carlin-  
 fanti.  
 Levy, W., vgl. A. Rosenheim.  
 Lewkowitz, H., vgl. R. Weinland.  
 Lewy, B. 57.  
 Lewy, M. 109.  
 Lextreit 363. 374.  
 Ley, H. 226. 231. 232. 233. 250. 254.  
 — u. K. Ficken 250. 252.  
 — u. R. Grau 345. 346.  
 — u. P. Krafft 260.  
 — u. F. Männchen 247. 254.  
 — u. W. Manecke 240.  
 — u. F. Müller 260.  
 — u. F. Rinke 353.  
 — u. H. Winkler 252.  
 Lichtenstadt, L., vgl. J. Meisen-  
 heimer u. L. Semper.

Lickroth, G., vgl. A. Klages.  
 Lieben, A. 117.  
 Liebermann, C. u. P. H. Jacob-  
 sen 296.  
 — u. S. Lindenbaum 312.  
 — u. F. Palm 336. 350. 353. 355. 362. 363.  
 Liebig, J. 217.  
 Lielacher, J., vgl. G. Weißen-  
 berger.  
 Lifschitz, Is. 186. 255. 277.  
 — u. G. Beck 255.  
 — u. H. Lourié 86.  
 Lilljequist, G., vgl. Fr. Zetzsche.  
 Lindenbaum, S., vgl. C. Lieber-  
 mann 312.  
 Lindet, L. 199.  
 Ling, A. u. J. Backer 294. 295.  
 Linnemann, Ed. 160.  
 Lipski, J., vgl. Th. Posner.  
 Löndahl, Hj., vgl. Ch. W. Blom-  
 strand.  
 Loewenstamm, W., vgl. A. Rosen-  
 heim.  
 Logothetis, A., vgl. D. Vorländer.  
 Loosli, A., vgl. Fr. Zetzsche.  
 Loschmidt, J. 313.  
 Lourié, H., vgl. J. Lifschitz.  
 Lucius, E. 119.  
 Lumière, frères u. Seyewetz 333.  
 Lundén, H. 144. 149.  
 Lupfer, E., vgl. R. Kremann.  
 Lutz, G., vgl. F. Straus.  
 Luynes, V. H. de 43.

M.

Maaß, O. u. D. McIntosh 31. 40. 41.  
 52. 91. 107.  
 — u. D. M. Morrison 51.  
 Maddrell, R., vgl. H. Engelhardt.  
 Madelung, W. 186.  
 Männchen, F., vgl. H. Ley.  
 Maetzel, Joh., vgl. R. Möhlau.  
 Magidson, O., vgl. A. Tschitschi-  
 babin.  
 Magnus, H. G.  
 Mai, H., vgl. R. Weinland.  
 Maiborn, A., vgl. A. Werner.  
 Maier, M., vgl. R. Weinland.  
 Maly, R. 169.  
 Manchot, W. 213. 214. 216.  
 — u. W. Brandt 209.  
 — u. I. N. Friend 216.  
 — u. H. Gall 214. 216.  
 — u. J. Haas 210.  
 — u. J. König 211. 214. 215.  
 — u. J. König u. H. Gall 216.  
 — u. E. Merry u. P. Woringer 214.  
 — u. P. Woringer 214.  
 Maneke, W., vgl. H. Ley.  
 Marcellino, A., vgl. Mi. Giua.  
 Marchetti, C. 342. 354. 365.  
 Marktl, H., vgl. R. Kremann.

Marquart, L. C., vgl. A. Eichen-  
 grün.  
 Marsh, J. E. 108.  
 — u. W. Cl. Rhymes 92.  
 Martius, C. A. v. 194.  
 Massini, P., vgl. J. Schmidlin.  
 Mattignon, C. 114. 313.  
 Mattisson, M., vgl. F. Kehrman.  
 Mauermann, O., vgl. R. Kremann.  
 Maumené, E. J. 47.  
 Mazzara, G. 305.  
 McIntosh, D. 31. 40. 52. 53. 91. 96. 116.  
 416. 417.  
 — vgl. auch E. H. Archibald sowie  
 O. Maaß.  
 McLaurin, R. D., vgl. Ch. L. Jackson.  
 Meerwein, H. 388.  
 Meisenheimer, J. 56. 91. 252. 257.  
 — u. Joh. Casper 54. 55.  
 — u. L. Lichtenstadt 417.  
 — u. E. Pieper u. H. Lange 54.  
 — u. I. W. Smolnikoff 361. 369.  
 — u. E. Stotz u. K. Bauer 344.  
 Memmen, Fr., vgl. R. Willstätter.  
 Menozzi, A., vgl. G. Körner.  
 Menschutkin, Boris 25. 32. 36. 42.  
 43. 54. 56. 90. 92. 106. 107. 108. 113.  
 115. 117. 155. 193. 194. 211.  
 Menten, Maud L., vgl. L. Michaelis.  
 Mertens, F., vgl. F. Knoevenagel.  
 Mertens, K. H. 353. 362. 366. 367.  
 Merry, E., vgl. W. Manchot.  
 Messinger, J. u. C. Engels 31.  
 Metzler, A., vgl. K. A. Hofmann.  
 Meulenhoff, J. 238.  
 — vgl. auch J. Böeseken.  
 Meyer, André 99.  
 Meyer, E. 219.  
 Meyer, H. F. W., vgl. Schneider.  
 Meyer, Kurt Hans 29. 64. 79. 84. 94.  
 100. 101. 102. 172. 194. 277. 279. 280.  
 289. 292. 293. 294. 302. 381.  
 — u. A. Hantzsch 102. 103. 174.  
 — u. H. Hopff 192.  
 — vgl. auch A. Hantzsch.  
 Meyer, R. J. 56.  
 — u. E. Goldschmidt 129.  
 Meyer, V., vgl. K. v. Auwers.  
 Meyer, V. J., vgl. A. Rosenheim.  
 Michaelis, A. 202. 418.  
 — u. R. Burmeister 373.  
 — vgl. H. Köhler.  
 Michaelis, L. u. M. L. Menten 413.  
 Micheel, F., vgl. W. Weltzien.  
 Micklethwait, Fr. M. G., vgl. G. Th.  
 Morgan.  
 Middelberg, W. 194.  
 Mittasch 115.  
 Mixter W. G. 127.  
 Mochel, W., vgl. M. Trautz.  
 Modelski, J., vgl. P. Pfeiffer.  
 Möhlau, R. u. J. Maetzel 238.  
 Montemartini, C., vgl. E. Paterno.



Moore, F. J. u. R. M. Thomas 113.  
 Morgan, G. P., vgl. W. Bragg.  
 Morgan, G. Th. u. A. R. Bowen 241.  
 Morgan, H. H. 193.  
 — u. S. R. Carter u. W. F. Harrison 161.  
 — u. H. D. K. Drew 93. 96. 241. 242.  
 — u. W. Ledbury 159.  
 — u. J. D. Main Smith 259.  
 — u. Fr. M. G. Mickelthwait 111.  
 — u. J. E. Moss 233.  
 — u. V. E. Yarsley 203.  
 Morgenstern, O. 359.  
 Morrison, D. M., vgl. O. Maaß.  
 Moschatos, H., vgl. B. Tollens.  
 Moss, J. E., vgl. G. Th. Morgan.  
 Mountford, Ch. A., vgl. H. M. Dawson.  
 Müller, E., vgl. Fr. Fichter.  
 Müller, F., vgl. H. Ley.  
 Müller, R., vgl. R. Kremann.  
 Münch, H., vgl. R. Kuhn.  
 Mumme, E., vgl. D. Vorländer.  
 Murco, H., vgl. A. Astruc.  
 Mylius, F. 54. 306. 327. 329. 339.  
 — u. F. Foerster 214.  
 Mys, J. A., vgl. J. Böeseken.

## N.

Nägeli, C., vgl. P. Karrer.  
 Nagel, A. 377.  
 Naquet, A. 25.  
 Naton, J., vgl. R. Dietzel.  
 Naumann, A. 417.  
 Negreanu, P. A., vgl. P. Pfeiffer.  
 Nencki, M. v. 106. 169. 408.  
 Nernst, W. 122.  
 Nestle, K. Th., siehe H. Reihlen.  
 Nicklès, F. J. J. 25. 32. 51. 56.  
 Niemeyer, M. 296. 297.  
 Nietzki, R. H. 275. 294.  
 — u. Th. Benckiser 217.  
 Noelting, E. u. E. O. Sommerhoff 349. 350. 355. 365. 366. 367. 369.  
 Norris, J. F. 173. 311. 312. 326. 327. 375.  
 — u. A. J. Franklin 223.  
 — u. W. W. Sanders 171.  
 — u. R. Thomas u. B. M. Brown 375.  
 — vgl. auch J. Remsen.  
 Nossowitsch, H., vgl. A. Grün.

## O.

Ochs, C., vgl. R. Ziegler.  
 Ochs, R., vgl. C. W. Schlenk.  
 O'Connor, E. A. 323.  
 Odelga, Fr., vgl. R. Kremann.  
 Oddo, W. u. E. Vassallo 372.  
 Oenslager, G., vgl. Ch. L. Jackson.  
 Olivier, S. C. J. 408. 409.

Ordonneau, C. 121. 134.  
 Ostermayer, E., vgl. R. Fittig.  
 Ostromisslensky, I. 337. 358.  
 Ostwald, W. 405.  
 Ott, K., vgl. K. A. Hofmann.  
 Oudemans, A. C. jun. 126. 377.

## P.

Paal, C. L., vgl. A. Dittrich.  
 Page, H. J., vgl. R. Willstätter.  
 Paira, A. 248.  
 Palm, F., vgl. C. Liebermann.  
 Palma, vgl. King.  
 Pamer, H., vgl. G. Weißenberger.  
 Paneth, F. u. A. Radu 380.  
 — u. W. Thimann 380.  
 — u. W. Vorwerk 380.  
 Pascal, P. u. Garnier 92.  
 Patein, G. 160. 193. 194.  
 — u. E. Dufau 114. 320. 321.  
 Paterno, E. u. C. Montemartini 328.  
 Paul, Fr., vgl. R. Weinland.  
 Paul, R., vgl. R. Kremann.  
 Pauli, W. 380.  
 — u. M. Schön 154.  
 Pebal, L. v. 158.  
 Pechmann, H. v. 374.  
 Péligot, E., vgl. J. Dumas 90.  
 Perelmutter, S. J., vgl. N. S. Kurnakow.  
 Perkin, A. G. 95. 98.  
 — u. G. D. Spencer 95.  
 — u. Ch. R. Wilson 100.  
 Perkin, W. H. 126.  
 Perkins, G. A., vgl. D. S. Pratt.  
 Perold, A. J., vgl. D. Vorländer.  
 Perrier, G. 109. 113. 193. 194. 407.  
 — u. P. Pouget 43. 393.  
 Pescheck, G., vgl. P. Waentig.  
 Petrén, J. 169.  
 Petrenko-Kritschenko, P. u. Th. Stamoglu 99.  
 Petritschek, B., vgl. R. Kremann.  
 Pfankuch, E., vgl. J. Houben.  
 Pfannenstiel, A., vgl. R. Willstätter.  
 Pfannenstiel, H., vgl. W. Wislicenus.  
 Pfeiffer, Paul 15. 18. 22. 27. 29. 33. 37. 38. 43. 57. 59. 60. 61. 65. 67—78. 80. 84. 85. 88—90. 92. 96. 98. 109. 101. 104. 113. 115. 117. 121. 123. 125. 126. 131. 140. 156. 169. 220. 222. 224. 225. 226. 227. 233. 238. 242. 250. 269. 277. 280. 282. 284. 287. 289. 290. 302. 322. 337. 339. 340. 342. 350. 354. 392. 393. 395. 404. 412.  
 — u. O. Angern 136. 317. 319. 322. 379. 380.  
 — u. Th. Böttler 18. 178. 277. 300. 301.  
 — u. E. Flater 18. 300. 301.



Pfeiffer u. F. Goebel u. O. Angern  
18. 277. 303. 311.  
— u. S. Golther u. O. Angern  
418.  
— u. O. Halperin 109. 223.  
— u. M. Klosmann u. O. Angern  
136.  
— u. J. v. Modelski 136.  
— u. P. A. Negreanu 397.  
— u. H. Rheinboldt u. J. Wolf 190.  
— u. Liu Wang 316. 317. 318.  
— u. Fr. Wittka 114. 136. 317.  
— u. R. Wizinger 387.  
— u. J. Würglern 136.  
— u. J. Würglern u. Fr. Wittka 136.  
— u. Mitarbeiter 62. 63. 140. 154. 301. 302.  
— vgl. auch A. Werner.  
Philip, J. Ch. u. S. H. Smith 333.  
Piccard, J. 191. 299. 300. 377. 418.  
— vgl. auch R. Willstätter.  
Pickard, R. H. u. J. Kenyon 56.  
Pictet, Amé u. P. Krafft 223.  
Picton, N., vgl. J. J. Sudborough.  
Pieper, E., vgl. J. Meisenheimer.  
Pieper, H. 124.  
Piloty, O. u. K. Finckh.  
Pinner, A. 126.  
Plato, W., vgl. A. Rosenheim.  
Plöchl, J. 134.  
Plotnikow, W. A. 32. 56. 96. 170. 407.  
— vgl. auch M. Konowalow.  
Pogantsch, K., vgl. R. Kremann.  
Ponzio, G. u. G. Ruggeri 259.  
Ponomarew, J. 194.  
Pope, E. G., vgl. J. Th. Hewitt.  
Pope, W. J. 31.  
Porter, H. C., vgl. Ch. L. Jackson.  
Posner, Th. 276. 291. 292. 397.  
— u. J. Lipski 291.  
Posnjak, A., vgl. L. Tschugajeff.  
Pouget, vgl. G. Perrier.  
Powarnin, G. u. P. Tichomirow  
316.  
Prätorius, P. 93.  
— u. Fr. Korn 93.  
Praetorius-Seidler, G. 169.  
Pratt, D. S. u. G. A. Perkins 301.  
393.  
Prettner, A., vgl. A. Einhorn.  
Price, Th. Sl. u. D. F. Twiss 159.  
Pringsheim, H. u. Aronowsky,  
A. 48.  
— u. D. Dernikos 48.  
— u. Fr. Eißler 54.  
— u. A. Steingroever 54.  
Prins, H. J. 407.  
Prunier, L. 46.  
Pullinger, W. 214.  
Pummerer, R. u. Fr. Eckert u.  
S. Gaßner 300.  
— vgl. R. Willstätter.  
Pusch, J., vgl. F. Arndt.  
Puschin, N. A. 359.

R.

Rabaut, Ch. 193. 194.  
Radt, Fr., vgl. M. B. rgmann.  
Radu, A., vgl. F. Paneth.  
Raikow, N. P. 90.  
Ramberg, L. 159. 193. 218.  
— u. A. Tiberg 247.  
Rammelsberg, C. 129.  
Rathke, E. 167. 169.  
Rauchhaupt, O., vgl. W. Dilthey.  
Rdultowsky, W., vgl. A. Saposch-  
nikow.  
Reddelien, G. 83. 88. 94. 189. 196. 304.  
305. 341. 370. 371. 389. 397. 410.  
Regelsberger, Fr. F. 57.  
Regenbogen, Aaltje 320. 321.  
Reihlen, H. 51. 135. 235. 236. 252.  
— u. A. Hake 417.  
— u. K. Th. Nestle 14. 416.  
— u. A. Sapper 236.  
Reik, R. 126.  
Reischle, F., vgl. R. Weinland.  
Reitzenstein, Fr. 143.  
Remsen, Ira 226.  
— u. J. F. Norris 223.  
Reychler, A. 114.  
Reynolds, J. E. 166. 167. 193.  
— u. E. A. Werner 167.  
Rheinboldt, Heinr. 23. 171. 265 ff.  
325. 416.  
— u. K. Hennig u. M. Kirchsen  
265. 266.  
— u. M. Kirchsen 322. 376.  
— u. H. Roleff 91.  
— u. E. Wedekind 379.  
— vgl. auch K. Heß.  
— vgl. auch P. Pfeiffer.  
Rhoussopoulos, O. 374.  
Rhymes, W. Cl., vgl. J. E. Marsh.  
Richter, M. M. 280. 294. 299.  
Riemer, H., vgl. R. Kremann.  
Rinke, F., vgl. H. Ley.  
Rinne, A. u. B. Tollens 329.  
Ritter, A., vgl. C. M. Hell.  
Rivat, G., vgl. V. Grignard.  
Robertson, P. W., vgl. A. Hantzsch.  
Robiquet, E., vgl. A. Hantzsch.  
Robison, R., vgl. A. Hantzsch.  
Rode, O., vgl. R. Fricke.  
Rodinis, O., vgl. R. Kremann.  
Roleff, H., vgl. H. Rheinboldt.  
Rom, H., vgl. O. Baudisch.  
Romburgh, P. van 269. 336. 349. 351.  
369.  
Rosenberg, J. 359.  
Rosenheim, A. u. J. Barut-  
tschisky 238.  
— u. W. Bulgrin 239.  
— u. H. Garfunkel 241.  
— u. F. Lehmann 236. 249.  
— u. W. Levy 59. 84. 94. 109. 111.  
117. 224.

Rosenheim u. W. Loewenstamm 106. 110. 117. 167. 168. 201.  
 — u. W. Loewenstamm u. L. Singer 92.  
 — u. V. J. Meyer 169.  
 — u. W. Plato 235. 239.  
 — u. V. Samter u. J. Davidsohn 43. 90. 92. 130.  
 — u. W. Sarow 120.  
 — u. R. Schnabel 43. 393.  
 — u. O. Sorge 239.  
 — u. W. Stellmann 90. 92. 106. 107. 113.  
 — u. H. Vermehren 233. 238. 249.  
 Rosenmund, K. W. u. A. Joithe 406.  
 — u. F. Zetzsche 406.  
 Roser, W. 121.  
 Roß, A., vgl. W. Schneider.  
 Roth, R., vgl. K. A. Hofmann.  
 Rouvier, E. G. 54.  
 Ruck, Fr., vgl. O. Dimroth.  
 Rudberg, Karin, vgl. H. v. Euler.  
 Rudelius, C., vgl. Ch. W. Blomstrand.  
 Ruff, O. 226. 418.  
 — u. E. Hohlfeld 380.  
 Ruggeri, G., vgl. G. Ponzio.  
 Ruhemann, S. 97.  
 — vgl. auch S. Skinner 115.  
 Ruppert, Ed., vgl. Al. Einhorn.  
 Ruschhaupt, F., vgl. R. Fricke.  
 Russe, F. W., vgl. Ch. L. Jackson.  
 Rust, E. 57.  
 Rutishauser, R., vgl. St. v. Kosta-necki.

## S.

Sachs, G. 188.  
 Sackur, O. 26.  
 Sadtler, S. P. 209.  
 Salkowski, H. 127. 134.  
 Samter, V., vgl. A. Rosenheim.  
 Sanders, W. W., vgl. J. F. Norris.  
 Saposchnikow, A. u. W. Rdultowsky 363.  
 Sapper, A., vgl. H. Reihlen.  
 Sarauw, E. 374.  
 Sarow, W., vgl. A. Rosenheim.  
 Scagliarini, G. u. G. Tartarini 416. 417. 419.  
 Schaarschmidt, A. 410.  
 Schadinger, R., vgl. R. Kremann.  
 Schäfer, K. u. Fr. Hein 53.  
 Scheibe, G. 87. 384.  
 Schiff, H. 261. 305.  
 Schimmel 42.  
 Schlaich, H., vgl. R. Weinland.  
 Schlenk, C. W. 277. 279. 280. 296. 297.  
 — u. A. Knorr 289. 298. 302.  
 — u. R. Ochs 178.  
 — u. A. Thal 85.

Schlenk u. T. Weickel 85. 178.  
 — u. T. Weickel u. A. Herzenstein 172. 174.  
 Schlesinger, N. 251. 252.  
 Schlubach, H. H., vgl. R. Kuhn.  
 Schmid, O., vgl. R. Weinland.  
 Schmidlin, J. 295.  
 — u. R. Lang 269. 303. 304. 308. 309. 324. 327. 377. 399.  
 — u. P. Massini 326. 327.  
 Schmidt, G. A. 377.  
 Schmidt, H. u. Fr. Hoffmann 231.  
 Schmidt, J. u. A. Kämpf 100.  
 Schmidt, M. v., vgl. G. Goldschmiedt.  
 Schmitz, A., vgl. R. Fittig.  
 Schnabel, R., vgl. A. Rosenheim.  
 Schneider, W. 274.  
 — u. A. Roß 182.  
 — u. Mitarbeiter 302.  
 Schneller, K., vgl. Hans Fischer.  
 Schoeller, W. 216. 383.  
 — u. W. Schrauth u. W. Esser 216.  
 Schön, M., vgl. W. Pauli.  
 Schönberg, A. 61. 165.  
 Schobig, E., vgl. C. Wurster.  
 Schoepfle, C. S., vgl. M. Gomborg.  
 Scholl, R. u. P. Dahll u. Fr. Hansgirt 116.  
 — u. Ch. Seer u. R. Weitzenböck 205.  
 — u. W. Steinkopf 171. 391.  
 — u. A. Zinke 244.  
 Scholtz, M. 80. 105.  
 — vgl. auch A. Ladenburg.  
 Scholz, A. 131.  
 Schrauth, W., vgl. W. Schoeller.  
 Schreiner, L. 103.  
 Schroeter, G., vgl. R. Anschütz.  
 Schubert, M., vgl. Hans Fischer.  
 Schück, B., vgl. H. Großmann.  
 Schützenberger, P. 25. 43. 52. 214.  
 Schumacher, F. J., vgl. W. Dilthey.  
 Schuster, Fr., vgl. G. Weißenberger.  
 Schuyten, M. C. 114. 305.  
 Schwanert, H. 142.  
 Schwarz, H. 134.  
 Schwachten, H. W., vgl. E. Weitz.  
 Schwen, G., vgl. W. Steinkopf.  
 Seer, Ch., vgl. R. Scholl.  
 Segall, B. 75.  
 Segitz, F. A., vgl. F. Hein.  
 Sehrbundt, K., vgl. K. Kunz.  
 Seidel, F. 417.  
 Seitz, E., vgl. Fr. Bullnheimer.  
 Sell, W. J. 115.  
 — u. T. H. Easterfield 168.  
 Semmler, F. W. 159.  
 Semper, L. 190.  
 — u. Lichtenstadt 373.  
 Sendtner, R., vgl. C. Wurster.  
 Serbin, E., vgl. L. Tschugajeff.

Sessions, W. V., vgl. Ch. A. Kraus.  
 Sestini, Fausto 112. 126.  
 Seyewetz, vgl. Lumière frères.  
 Shidei, J. 51.  
 Shipsey, K. u. E. A. Werner 92.  
 Shukow, A. u. F. Kassatkin 31.  
 90. 92.  
 Siegmund, W. 294.  
 Simon, L. J. u. L. Dubreuil 143.  
 Simonis, H. u. A. Elias 32. 97. 165.  
 310.  
 Simpson, M. 194.  
 Singer, L., vgl. A. Rosenheim.  
 Skanawy-Grigorjewa, M., vgl.  
 L. Tschugajeff.  
 Skirrow, F. W., vgl. W. H. Hatcher.  
 Skita, A. 403.  
 Skrabal, A. 108.  
 — u. El. Flach 108.  
 Skraup, S. u. L. Freundlich 133.  
 207. 223.  
 — u. M. Eisemann 416.  
 Slovak, F., vgl. R. Kremann.  
 Small, L. F., vgl. J. B. Conant.  
 Smith, G. Mc Phail 159. 160.  
 Smith, J. D. Main 233. 259.  
 Smith, R. H. u. B. Tollens 47.  
 Smith, S. H., vgl. J. Ch. Philip.  
 Smith, W. u. A. Staub 324.  
 Smits, A. u. H. L. de Leeuw 303.  
 Smolka, A. 343.  
 Smolnikoff, Iw., vgl. J. Meisen-  
 heimer.  
 Sörensen, S. P. L. 144.  
 Sommerhoff, E. O., vgl. E. Noel-  
 ting.  
 Sorge, H., vgl. H. Wieland.  
 Sorge, O., vgl. A. Rosenheim.  
 Spacu, G. 55.  
 Spallino, R. 374.  
 Spencer, A., vgl. J. W. Walker.  
 Spencer, G. D., vgl. A. G. Perkin.  
 Sperl, H., vgl. R. Weinland.  
 Spiro, L., vgl. L. Tschugajeff.  
 Spitz, W. 136.  
 Ssachanow, A., vgl. Iw. Kablukow.  
 Sseliwanow, F. 50.  
 Städler, G. 295.  
 Stallmann, O., vgl. K. Brand.  
 Stamoglu, Th., vgl. P. Petrenko-  
 Kritschenko.  
 Stapler, A., vgl. F. B. Ahrens.  
 Stark, A., vgl. R. Weinland.  
 Staub, A., vgl. W. Smith.  
 Staudinger, H. 171.  
 — u. H. A. Bruson 406.  
 Steele, B. D., vgl. J. N. Collie.  
 Steingroever, A., vgl. H. Prings-  
 heim.  
 Steinkopf, W. 391.  
 — u. R. Bessaritsch 374. 375.  
 — u. G. Schwen 375.  
 — vgl. auch R. Scholl.

Stellmann, W., vgl. A. Rosen-  
 heim.  
 Stille, W., vgl. R. Weinland.  
 Stobbe, H. u. R. Dietzel 105.  
 — u. E. Färber 93.  
 — u. R. Haertel 31. 67. 69. 78. 82.  
 83. 84. 94.  
 Stock, Al. u. Fr. Zeidler 203.  
 Stoll, A., vgl. R. Willstätter.  
 Stollé, R. 90.  
 Stotz, E., vgl. J. Meisenheimer.  
 Stratta, R., vgl. C. Gastaldi.  
 Straus, Fr. 27. 29. 31. 35. 61. 84. 93. 185.  
 — u. A. Ackermann 184.  
 — u. O. Ecker 184.  
 — u. W. Heyn 185.  
 — u. W. Hüsey 184.  
 — u. G. Lutz u. W. Hüsey 184.  
 — vgl. auch J. Thiele.  
 Strecker, A. 108. 142.  
 — u. A. Collmann 120.  
 Stroh, R., vgl. R. Weinland.  
 Strohschneider, W., vgl. R. Kre-  
 mann.  
 Strzelba, H., vgl. R. Kremann.  
 Stühlinger, W., vgl. K. Kunz.  
 Subbotin, W., vgl. L. Tschugajeff.  
 Suchanek, O. 296. 397.  
 Sudborough, J. J. 310. 337. 339. 340.  
 342. 343. 349. 350. 351. 353. 354. 355.  
 356. 361. 362. 366. 367. 370. 371.  
 — u. St. H. Beard 336. 337. 340. 342.  
 343. 351. 354. 355. 364. 365. 366. 368.  
 369. 371.  
 — u. H. Hibbert u. St. H. Beard 108.  
 — u. N. Picton 350. 355. 366. 367. 392.  
 — vgl. H. Hibbert.  
 Summerer, A., vgl. A. Werner.

# T.

Tanatar, S. 134.  
 Tartarini, G., vgl. G. Scagliarini.  
 Taylor, B. S., vgl. J. B. Conant.  
 Taylor, Th. W. J. u. E. K. Ewbank  
 418.  
 Teearu, P., vgl. L. Tschugajeff.  
 Teichner, G. 295.  
 Ten Bokkel-Huinink, G. A., vgl.  
 L. Lifschitz.  
 Terentjew, A. P. 416.  
 Thal, A. u. C. W. Schlenk 85, vgl.  
 K. A. Hofmann.  
 Thiele, J. 197. 205.  
 — u. F. Straus 31. 61.  
 Thimann, W., vgl. F. Paneth.  
 Thomas, N. G., vgl. H. Hartley.  
 Thomas, Ruth M., vgl. F. J. Moore.  
 — vgl. J. F. Norris.  
 Thomas, W. 132.  
 Thuesen, A., vgl. H. Goldschmidt.  
 Tiberg, Ake 160.  
 Tichomirow, P., vgl. G. Powarnin.

Tickle, Th., vgl. J. N. Collie.  
 Tilden, W. A. u. M. O. Forster 363.  
 Töhl, A. 363.  
 Tollens, B. u. H. Moschatos 332.  
 — vgl. auch A. Rinne.  
 — vgl. auch F. Wagener.  
 — vgl. auch R. H. Smith.  
 Topin, J. 112.  
 Tornani, E., vgl. G. Bruni.  
 Torrey, H. A. u. J. A. Gibson 372.  
 Tower, O. F. 248.  
 Traube, W. 233. 234. 261.  
 Trautz, M. u. W. Mochel 417.  
 Tsakalotos, D. E. 107.  
 Tschelinzew, Wl. 32. 43. 50. 54. 55.  
 — u. N. Koslow 53.  
 Tschitschibabin, A. E. 116. 172.  
 177. 329.  
 — u. O. Magidson 327. 377.  
 Tschugajeff, L. A. 160. 169. 233. 254.  
 256. 257. 258. 261.  
 — u. J. Benewolensky 164.  
 — u. W. Chlopin 163. 169.  
 — u. D. Fränkel 161. 163.  
 — u. S. Iljin 159. 160. 164.  
 — u. M. Skanawy-Grigorjewa  
 u. A. Posnjak 219.  
 — u. E. Serbin 250. 252.  
 — u. L. Spiro 257. 258.  
 — u. W. Subbotin 161.  
 — u. P. Teearu 218.  
 Tunstall, R. B. 233.  
 Turnau, R. 143.  
 Turner, E. E., vgl. P. J. Burrow.  
 Turner, W. E. St. u. C. C. Bissett  
 32. 42. 116.  
 — vgl. auch S. English.  
 Twiss, D. F., vgl. Th. Sl. Price.

## U.

Ubaldini, J. 46.  
 Udby, O., vgl. Goldschmidt.  
 Urbach, W., vgl. G. Jantsch.  
 Urbain, G. u. H. Lacombe 134.  
 Urban, G. 276. 295.  
 Uthe, H., vgl. E. Wedekind.

## V.

Vassallo, E., vgl. B. Oddo.  
 Vaubel, J. W. 92.  
 Vecchiotti, L., vgl. R. Ciusa.  
 Venable, F. P. u. Ch. Baskerville  
 130.  
 Vermehren, H., vgl. A. Rosen-  
 heim.  
 Vieli, G., vgl. Fr. Zetzsche.  
 Villard, P. 204.  
 Villiers, A. 127.  
 Villiger, V., vgl. A. v. Baeyer.  
 Vissier, L. E. O. de 122.  
 Völkel, C. 52.

Vorländer, D. 58. 64. 90. 91.  
 — u. E. Eichwald 58.  
 — u. E. Fischer u. K. Kunze 93. 94.  
 — u. M. Hayakawa 92. 94.  
 — u. A. Logothetis u. A. J. Perold  
 197.  
 — u. E. Mumme 31. 94.  
 — u. E. Wolferts 198.  
 Vorwerk, W., vgl. Fr. Paneth.

## W.

Waentig, P. 223.  
 — u. G. Pescheck 122.  
 Wagener, F. u. B. Tollens 90.  
 Wagner, H., vgl. H. Wieland.  
 Wagner, R., vgl. W. Hieber.  
 Wahl, W. 417.  
 Walbaum, vgl. Bertram.  
 Walden, P. T. 401.  
 — vgl. auch H. L. Wheeler.  
 Waldschmidt-Leitz, E. 415.  
 Walker, J. W. u. A. Spencer 56.  
 Wallach, O. 25. 31. 40.  
 — u. W. Braß 52.  
 — u. Ed. Gildemeister 52.  
 Walter, E., vgl. R. Weinland.  
 Wang, Liu, vgl. P. Pfeiffer.  
 Wanklyn, J. A. 42.  
 Wanselin, J., vgl. P. Klason.  
 Weber, G., vgl. R. Kreman.  
 Wecker, E., vgl. H. Wieland.  
 Wedekind, E. 367.  
 — u. A. Koch 92.  
 — u. H. Uthe 376.  
 — vgl. auch H. Rheinboldt.  
 Weibull, N., vgl. Ch. W. Blom-  
 strand.  
 Weickel, T., vgl. C. W. Schlenk.  
 Weidmann, H., vgl. P. Karrer.  
 Weigand, F. 129.  
 Weil, H. u. M. Adler 238.  
 Weinhold, R., vgl. A. Windaus.  
 Weinland, R. F. 129.  
 — u. A. Babel, K. Groß u. H. Mai  
 239. 250.  
 — u. G. Bärlocher 50.  
 — u. E. Baier 118.  
 — u. K. Binder 51. 236. 237.  
 — u. W. Denzel 50. 51. 236. 237.  
 — u. Fr. Gaißer 239.  
 — u. E. Gußmann 136.  
 — u. J. Heinzler 239.  
 — u. A. Henriksen 118.  
 — u. K. Herz 249.  
 — u. Ph. Huthmann 239.  
 — u. H. Lewkowitz 112.  
 — u. M. Maier 239.  
 — u. Fr. Paul 119.  
 — u. F. Reischle 196.  
 — u. H. Schlaich 119.  
 — u. O. Schmid 114.  
 — u. H. Sperl 236. 238. 239.



Weinland u. A. Stark 129. 135.  
 — u. W. Stille 117. 118.  
 — u. R. Stroh 119.  
 — u. E. Walter 51. 236. 237.  
 — u. Mitarbeiter 135.  
 Weißenberger, G. 326. 327. 418.  
 — u. R. Henke u. H. Katschinka 374.  
 — u. Fr. Schuster u. R. Henke 330.  
 — u. Fr. Schuster u. J. Lielacher 310. 326. 330.  
 — u. Fr. Schuster u. H. Pamer 330.  
 — u. Mitarbeiter 269. 270. 308. 418.  
 Weitz, E. 274. 298.  
 — u. K. Fischer 278. 298.  
 — u. H. W. Schwechten 188. 419.  
 Weitzenböck, R., vgl. R. Scholl.  
 Weltzien, W. u. F. Micheel u. K. Heß 183.  
 — vgl. auch K. Heß.  
 Wendt, B., vgl. E. Krause.  
 Wentzel, F., vgl. F. Kehrman.  
 Wenzing, M., vgl. R. Kremann.  
 Werner, A. 1. 7. 8. 11. 12. 26. 32. 34. 96. 130. 131. 132. 133. 135. 161. 181. 226. 233. 240. 241. 247. 254. 337. 377. 402.  
 — u. D. Kalkmann 105. 115.  
 — u. A. Maiborn 159.  
 — u. P. Pfeiffer 160. 220.  
 — u. A. Summerer 371. 376.  
 Werner, E. A., vgl. J. E. Reynolds.  
 — vgl. K. Shipsey.  
 Werner-Pfeiffer 1. 135. 136.  
 Werther 115.  
 West, C. J., vgl. Ph. A. Levene.  
 Wheeler, H. L. u. P. T. Walden 112.  
 White, J. 119.  
 Wichelhaus, H. 292. 294.  
 Wieland, H. 172. 389.  
 — u. L. Bettag 409.  
 — u. F. G. Fischer 400.  
 — u. K. Lecher 187.  
 — u. O. Sorge 123.  
 — u. H. Wagner 389.  
 — u. E. Wecker 187. 389.  
 Wilbuschewich, L., vgl. P. Karrer.  
 Will, Helen R., vgl. J. Knox.  
 Will, W. 339. 371.  
 Willgerodt, C. H. 337.  
 Williams, W. C. 43. 57.  
 Willstätter, R. 140. 412. 415.  
 — u. Fr. Memmen 415.  
 — u. H. J. Page 327.  
 — u. A. Pfannenstiel 56.  
 — u. J. Piccard 274. 277. 278. 279. 281. 299.  
 — u. R. Pummerer 32. 96. 97.  
 — u. A. Stoll 56. 233.  
 Wilson, Ch. R., vgl. A. G. Perkin.

Windaus, H. 329.  
 — u. F. Klänhardt u. R. Weinhold 330.  
 — u. R. Weinhold 330.  
 Winkler, H., vgl. H. Ley.  
 Wirsing, A., vgl. K. Brand.  
 Wischo, F., vgl. R. Kremann.  
 Wislicenus, W. u. H. Pfannenstiel 190.  
 Witt, O. N. 192.  
 Wittka, Fr., vgl. P. Pfeiffer.  
 Wizinger, R. 206.  
 — vgl. auch P. Pfeiffer.  
 Wlk, O., vgl. R. Kremann.  
 Wöhler, Fr. 193. 194.  
 Wohl, A. 390.  
 — u. K. Jaschinowski 390.  
 Woldendorp, J. J. 132.  
 Wolf, J., vgl. P. Pfeiffer.  
 Wolf, L., vgl. S. Hilpert.  
 Wolferts, E., vgl. D. Vorländer.  
 Wolff, L. 373.  
 Wood, C. H. u. E. L. Barret 377.  
 Woringer, P., vgl. W. Manchot.  
 Wroczyński, A. u. Ph. A. Guye 316. 389. 390.  
 Würgler, J., vgl. P. Pfeiffer.  
 Würtz, Ch. A. 52.  
 Wurster, Casimir 299.  
 — u. E. Schobig 299.  
 — u. R. Sendtner 299.  
 Wustrow, W., vgl. K. Heß.  
 Wyrouboff, G. 112. 313.

Y.

Yarsley, V. E., vgl. G. Th. Morgan.

Z.

Zahn, C. W. 323.  
 Zawodsky, O., vgl. R. Kremann.  
 Zechner, L., vgl. R. Kremann.  
 Zeidler, Fr., vgl. A. Stock.  
 Zeise, W. Ch. 209.  
 Zeisel, S. 374.  
 Zelinsky, N. 54.  
 Zerewitinoff, Th. 55.  
 Zetzsche, Fr., G. Vieli, G. Lill-jequist u. A. Loosli 250.  
 — vgl. auch K. W. Rosenmund.  
 Ziegler, H., vgl. Otto Fischer.  
 Ziegler, K. 183.  
 — u. C. Ochs 183.  
 Zimmermann, J., vgl. Js. Lifschitz.  
 Zincke, Th. 190.  
 Zinke, A. vgl. R. Scholl.  
 Zsigmondy, R. 379.  
 Zwicker, J. J. L. 42.



## Sachregister.

Die Molekülverbindungen sind im Register rein additiv geschrieben, ohne Rücksicht auf ihre nähere Zusammensetzung oder Konstitution.

Sowohl die anorganisch-organischen wie auch die rein organischen Molekülverbindungen werden meist unter beiden Bestandteilen, also doppelt aufgeführt. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Phenyl-, Tolylnsw. Verbindungen gleicher Art oft als Alkyl(Aryl)verbindungen zusammengefaßt sind, also auch unter dieser Bezeichnung aufgesucht werden müssen.

Die Rechtschreibung ist die sogenannte populäre Schreibweise wissenschaftlicher Namen, wie sie auch im allgemeinen in den wissenschaftlichen Forschungsberichten (Verlag Theodor Steinkopff) angewandt ist. Ob sich diese Rechtschreibung bewährt, kann nur die Praxis zeigen.

### A.

Abietinsäure, abietinsaures Kalium 127.

Absorption 379. 381.

Absorptionsspektren von Additionsverbindungen von Farbstoffen 29. 101; — von Additionsverbindungen ungesättigter Ketone 29. 30. 69. 87; — von Salzen der Polynitrokörper 349; — als Nachweis flüssiger Molekülverbindungen 268. 384.

Adalin, Löslichkeitsverhältnisse 384.

Additionszentren bei Alkoholen 19 ff.; — Aminen 22. 23; — Ammoniak 17; — Chlorwasserstoff 15. 16; — Kohlenwasserstoffen, ungesättigten 18 ff.; — Phenolen 21. 22. 304; — Wasser 16.

Adipinsäureester, Zinntetrachlorid 109.

Adsorption, Theorie 378 ff.

Adsorptionsisotherme 378.

Aepfelsäure, Anilin 126.

— innere Komplexsalze 248.

— d-Weinsäure 121.

Aepfelsaures Kalzium, Kalziumtartrat 134.

Aethantetrakarbonsäureester, Zinntetrachlorid 110.

Aether, Additionsverbindungen, Theorie 25 ff. 38 ff.

— anomale Säureverbindungen 31. 32. 34. 35.

— rein organische Additionsverbindungen 325.

— Säuren und Metallsalze 51—58.

Aethoxy-azobenzol, Platinchlorwasserstoff 197.

Aethyläther, Aethylmagnesiumbromid, Aethylenoxyd 56.

— Aldehyde (Malonsäureester, Pyridin), Magnesiumbromid 55.

Aethyläther, Alkylmagnesiumhalogenide 27. 32. 33. 53. 55.

— Antimonhalogenide 56. 57.

— Brom, Bromwasserstoff 25. 52.

— Halogene 53.

— Halogenwasserstoff 20. 31. 39. 52.

— Magnesiumhalogenide 54. 55.

— Metallhalogenide 56. 57.

— Metalloidhalogenide 56. 57.

— Phylline 56.

— Quecksilberbromid 20. 32. 56.

— rein organische Additionsverbindungen 326.

— Salpetersäure 59.

— Schwefelsäure 53.

— Thallium(III)chlorid, Chlorwasserstoff 25. 51.

— Trialkylaluminium 57. 204.

— Triphenylbor 57. 58.

— Wismuthalogenide, Halogenwasserstoff 53.

— Zinntetrachlorid 20. 27. 37. 57. 224.

Aethylal, Metallhalogenide 54. 56.

Aethylalkohol, Aldehyde 303.

— Aluminiumchlorid 43. 593.

— Berberin 329.

— Cholesterin 329.

— Diphenylkarbazid 329.

— Eisen(II)zyanwasserstoff 31. 41.

— Halogenwasserstoff 39. 40.

— Kalium(Natrium)äthylat 42.

— Kaliumhydroxyd 42.

— Kalziumchlorid 20. 24. 25. 42.

— Konchinin 320.

— Lithiumhalogenide 32. 42.

— Magnesiumhalogenide 32. 36.

— Magnesiumsalze 24. 43.

— Metall- und Metalloidhalogenide 43.

— Platinzyanwasserstoff 41.

— Salpetersäure 40.

— Zinntetrachlorid 25. 37. 43. 44. 394.

Aethylanilin, Bildungsweise 590.

Aethylbenzol, Triphenylmethyl 377.

- Aethylbromid**, Aluminiumbromid, Brom, Schwefelkohlenstoff 171.  
 — Aluminiumbromid, Schwefelkohlenstoff (Schwefelwasserstoff) 171. 407.  
 — Brom 389.  
**Aethyl-dimethylkarbinol**, Hydrochinon 328.  
**Aethyl-disulfid**, siehe Diäthyl-disulfid.  
**Aethylen**, Metallsalze 17. 209. 210.  
 — Platin(II)chlorid, Triphosphorigsäure-ester 201.  
 — Wasser 204.  
**Aethylenbromid**, Aluminiumbromid, Schwefelkohlenstoff (Schwefelwasserstoff) 171. 407.  
 — Tetrasalizylid 374.  
**Aethylenkohlenwasserstoffe**, Additionszentren 17 ff.  
 — Bromierung mit Bromazetamid 390.  
 — Halochromie 205 ff. 405.  
 — Halogenisierung (Reaktionsmechanismus) 207. 389.  
 — Metallsalze 208. 210.  
 — Polymerisationen 406.  
 — Zinntetrahalogenide 224.  
**Aethylenoxyd**, Aether, Aethylmagnesiumbromid 56.  
**Aethylentetrakarbonsäure-ester**, Zinntetrachlorid 110.  
**Aethylenthio glykolsäure**, Kupfer(II)chlorid 160.  
**Aethylmagnesiumbromid**, Aether, Aethylenoxyd 56.  
**Aethylmagnesiumjodid**, Aethylmesitylen 95.  
**Aethylmerkaptan**, Antimontrichlorid 158.  
 — Titanetetrachlorid 158.  
**Aethylnaphtylamin**, Pikrinsäure-methyläther 367.  
**Aethylphenyläther**, Aethylmagnesiumjodid 55.  
**Aethylsulfonate**, Alkalihalogenide 120.  
**Aethyl-tert.-butylkarbinol**, Halogenwasserstoff 31. 40.  
**Aethylthio glykolsäure**, Kupfer(I)halogenide 159.  
**Aethylthioharnstoff**, Platin(II)-chlorid 168.  
**Aetioporphyrin**, Komplexsalze 263.  
**Affinitätskonstante von Säuren**, Wirkung auf Halochromie 83 ff. 89.  
**Akridin**, Phenole 334. 335.  
**Akrylsäures Kalzium**,  $\beta$ -oxy-propionsaures Kalzium 134.  
**Aktivatoren** 415.  
**Alanin**, Aussalzung 148. 149.  
 — Chlorwasserstoff 142.  
 — Gefrierpunktsdepression in Salzlösungen 146.  
**Alanin**, Metallkomplexsalze 251. 252.  
 — Neutralsalze 138.  
 — optische Aktivität in Salzlösungen 145.  
**Alanylglyzin**, Lithiumbromid 138.  
**Alaune**, Koordinationszahl des Zentralatoms 14.  
**Albumin** 415.  
**Aldehyde**, Additionsverbindungen (Theorie) 28 ff. 58 ff.  
 — anomale Säureverbindungen 31. 32. 34. 35.  
 — Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden 91.  
 — Halochromie, Theorie 88 ff.  
 — methoxylhaltige, Halochromie 69 ff.  
 — — Zinntetrachlorid 59. 60.  
 — Nitrierung (Reaktionsmechanismus) 397.  
 — rein organische Additionsverbindungen 303 ff.  
 — Säuren und Metallsalze 90. 91.  
 — Zinntetrachlorid 59. 69.  
**Aldolazetal**, zyklisches, Assoziation 326.  
**Alizarin**, Metallkomplexsalze 237. 238. 244.  
**Alizarindimethyläther**, Zinntetrachlorid 100. 243. 395.  
**Alizarinmonomethyläther**, Zinnkomplexsalz 243. 395.  
**Alkohole**, Additionsverbindungen, Theorie 24 ff. 38 ff.  
 — Additionszentren 19 ff.  
 — anomale Säureverbindungen 31. 32. 34. 35.  
 — Digitonin 330.  
 — Halogenwasserstoff (Vorverbindung) 392.  
 — Magnesiumalkoholatjodide (Bildungswärme) 43.  
 — mehrwertige, innere Komplexsalze 233.  
 — rein organische Additionsverbindungen 327—330.  
 — Säuren und Metallsalze 40—49.  
**Alkohololyse** von Aluminiumchlorid und Zinntetrachlorid (Reaktionsmechanismus) 44. 393.  
**Alkylierung**, Reaktionsmechanismus 390.  
**Alkyljodide**, Einwirkung auf Silbernitroessigester 391.  
**Alkylkarbylamine**, Metallsalze 218. 219.  
**Alkylmagnesiumhalogenide**, Aether 27. 32. 33. 53. 55.  
 — Einwirkung auf Aldehyde und Ketone 91.  
**Alkylsulfonate**, Alkalihalogenide 120.  
**Alkylzinnhalogenide**, Pyridin 220 bis 223.  
 — Pyridinium- und Chinoliniumhalogenide 227—230.

- Alloxan, Phenole 315.  
 Alloxantin 315.  
 Allylalkohol, Allylzyanid 329.  
 — Cholsäure 327.  
 — Konchinin 329.  
 — Platin(II)chlorid, Kaliumchlorid 210.  
 Allylessigsäure, Platindoppelhalogenide 210.  
 Allylmalonsäure, Platindoppelhalogenide 210.  
 Aluminium, Brenzkatechinkomplexsalze 237.  
 Aluminium-azetylazetonat 240.  
 Aluminiumbromid, Aether 26. 56. 57.  
 — Aethylbromid, Brom, Schwefelkohlenstoff 171. 407.  
 — Aethylbromid, Schwefelwasserstoff (Schwefelkohlenstoff) 171. 407.  
 — Aethylenbromid, Schwefelkohlenstoff (Schwefelwasserstoff) 171. 407.  
 — Anthrachinon 100.  
 — Azetylmesitylen 62.  
 — Brom, Schwefelkohlenstoff 407.  
 — Ketone 92. 93.  
 — Nitrobenzol 155.  
 — Säurechloride 106.  
 Aluminiumchlorid, Alkohole 43. 44. 393.  
 — Alkoholyse 44. 393.  
 — Anthrazenkohlenwasserstoffe 211.  
 — Azetoluidid 113.  
 — Azetylen 210.  
 — Benzoessäureester 109.  
 — Blausäure 113.  
 — Dikarbonsäuren, ungesättigte 117.  
 — Diphenylsulfid 160.  
 — Ketone 408.  
 — Nitrile (aliphatische) 194.  
 — Nitrokörper arom. 155.  
 — Phenanthrenchinon 64. 100.  
 — Phenolphthaleinderivate 102. 103.  
 — Säurechloride 29. 106. 408.  
 — Sulfone 58. 408.  
 — Triphenylmethylchlorid 172.  
 Aluminiumchloridalkoholate 394.  
 Aluminiumhalogenide als Katalysatoren 407.  
 Aluminiumhalogenidfermente 211.  
 Aluminiumjodid, Aethyläther 56.  
 Ameisensäure, Cholesterin 329.  
 — Dimethylpyron 96. 306.  
 — Doppelsalze 129.  
 — Formamid 313.  
 — Ketone (Lösungsfarben) 68. 79.  
 — Metallhalogenide 117.  
 — Pyryliumsalze 323.  
 Ameisensäure-ester, Metallsalze 108.  
 — Verhalten gegen Triphenylmethyl 378.  
 Ameisensäure Salze, basische 134. 135.  
 Ameisensäure Salze, Metallsalze 118. 119. 134.  
 — saure 126.  
 Ameisensaures Natrium, Essigsäureanhydrid 134.  
 Amidine, innere Komplexsalze 259 ff.  
 Amine, Additionszentren 22. 23.  
 — aliphatische, Hydrochinon (Verbindungen) 398. 399.  
 — — Phenole 331.  
 — — aromatische, Brom 187. 188.  
 — — Chinone, Chinonimine, Chinonimiumsalze 293—300.  
 — — Karbonsäuren 323. 324.  
 — — Metalloidhalogenide 187. 188.  
 — — Nitrierung 393.  
 — — Phenole 331—335.  
 Aminoanthrachinone, Borazetat-Komplexsalze 246.  
 Aminoazobenzol, Säuren 197—199.  
 — Sarkosinanhydrid 318.  
 — Trichlorazetaldehyd 305.  
 Aminoazotoluol, Sarkosinanhydrid 318.  
 Aminobenzamid, Oxalsäureester 312. 316.  
 Aminobenzoessäure, Chinon 296. 398.  
 — Sarkosinanhydrid 319.  
 — Trinitrobenzol 365.  
 Aminobenzoessäureester, p-Chinon 398.  
 Aminochalkone, Ueberchlorsäure 62.  
 Aminochinone, Bildungsweise 398.  
 Aminodibenzalazeton, Ueberchlorsäure 62.  
 Aminoessigsäure, siehe Glykokoll.  
 Aminohydroximsäure, Komplexsalze 254.  
 Aminoketone, Lösungsfarben 20 bis 23. 269. 306. 307.  
 — Phenole 306. 307.  
 — Ueberchlorsäure 62. 63. 73—75.  
 — Zinntetrachlorid 74.  
 Aminophenol, aromatische Amine 334.  
 — Phenole 334.  
 Aminosäuren, anomale Salze 142 ff.  
 — Aussalzen 148.  
 — Azofarbstoffe 317. 318. 379.  
 — Einfluß der Ionen auf die Löslichkeit 149 ff.  
 — Einfluß der Neutralsalze auf die Löslichkeit 144 ff.  
 — Gefrierpunktserniedrigungen in Salzlösungen 146 ff.  
 — Komplexsalze innere 250 ff.  
 — Neutralsalzverbindungen 157 ff. 139 ff.  
 — — in wässriger Lösung 143 ff.  
 Aminosäuren aromatische, Chinone (Vorverbindungen) 398. 399.  
 Aminosulfonate 254.

- A minotriphenylmethan, Benzol 376.  
 Amino-zinnamyliden-azetophenon, Ueberchlorsäure 63.  
 Ammoniak, Additionszentren 17.  
 Ammoniumbromid, Thioharnstoff 167.  
 Ammoniumhalogenide substituierte, Chloroform (Bromoform, Jodoform) 375. 376.  
 Ammoniumjodid, Sarkosin 138.  
 — Thioharnstoff 167.  
 — Glykokollbetain 140.  
 Ammoniumnitrat, Thioharnstoff 167.  
 Ammoniumradikale, Koordinationszahl 167.  
 Ammoniumrhodanid, Saccharose 47.  
 — Sarkosin 138.  
 Ammoniumsalze, Koordinationsformeln 11.  
 — Konfiguration 14.  
 — anomale, Konstitution 11. 34. 35.  
 Amyläther, Kobalt(III)zyanwasserstoff 52.  
 — Methylmagnesiumjodid 55.  
 — Schwefelsäure 53.  
 Amylalkohol, Digitonin 330.  
 — Hämin 327.  
 — Metallhalogenide 42. 43.  
 Amylen, Metallhalogenide 210.  
 — Triphenylmethyl 378.  
 Amylmercaptan, Chinon 291.  
 Amylosen, siehe Polyamylosen.  
 Anhydrozucker, siehe Polyamylosen.  
 Anile, Halochromie 189.  
 — Bildungsweise 410.  
 Anilin, Alkylzinnhalogenide 222.  
 — Azeton 310. 311.  
 — Dikarbonsäuren 126.  
 — Dimethyl(thio)chromon 310.  
 — Dinitrobenzol 269. 349. 360.  
 — Dinitrodesoxybenzoin 360.  
 — Essigsäure 323.  
 — Essigsäureäthylester 390.  
 — Nickelzyanid, Ammoniak 213.  
 — Nitrosodimethylanilin 373.  
 — Phenole 332. 333.  
 — Pikramid 367.  
 — Sulfurierung 397.  
 — Tetranitro-diphenylessigsäureäthylester 371.  
 — Trinitrobenzol 349. 353—355. 365.  
 — Trinitrostilben 340.  
 — Trinitrotoluol 340.  
 — Triphenylbor 203.  
 — Triphenylmethan 376.  
 — Zinkchlorid 410.  
 Anilino-anile, Säuren und Metallsalze 190.  
 Anilinochinone, Bildungsweise 398.  
 Anisal-azetophenon, Lösungsfarben 70. 77.  
 — Zinntetrachlorid 70.  
 Anisal-azetophenon-sulfonsäure, Lösungsfarben 77.  
 Anisal-benzalazeton, Basizität 81 ff.  
 — Chloressigsäuren 83.  
 — Lösungsfarben 70. 71.  
 — Ueberchlorsäure 191.  
 — Zinntetrachlorid 60. 70.  
 Anisal-benzal-zyklopentanon, Basizität 82.  
 Anisalchinaldin, Ueberchlorsäure 191.  
 Anisaldehyd, Chlorwasserstoff 91.  
 — Trichloressigsäure 304.  
 — Ueberchlorsäure 31.  
 — Zinntetrachlorid 59. 60.  
 Anisal-methoxyazetophenon, Lösungsfarben 77.  
 Anisal-methoxyazetophenon-chlorid, Antimonpentachlorid 185.  
 — Chlorwasserstoff 185.  
 Anisal-methoxyazetophenonhydrochlorid, Quecksilberchlorid 186.  
 Anisal-methoxyazetophenonsulfonsäure, Lösungsfarben 77.  
 Anisidin, Trinitrobenzol 365.  
 Anisil, Zinntetrachlorid 61.  
 Anisyl-diphenylmethylperchlorat 173.  
 Anlagerungsformeln der Kobaltake 3 ff.  
 Anlagerungsverbindung, Definition 12.  
 Anlagerungsverbindungen 37. 55. 57. 91. 108. 109. 111. 117. 168. 193. 200. 221.  
 Anthozyanidine 182.  
 Anthrachinon, Aluminiumbromid 100.  
 — Lösungsfarben 283. 286.  
 Anthranilsäure, p-Chinon 296. 398.  
 — Glykokollanhydrid 319.  
 — Trinitrobenzol 365.  
 Anthrazen, Antimonpentachlorid (Farbreaktion) 205.  
 — Dinitroanthrachinon 359.  
 — Dinitrothiophen 359.  
 — Tetrachlorphtalsäureanhydrid 301.  
 — Trinitrokörper arom. 339. 342. 353. 361 bis 363.  
 Anthrazenkohlenwasserstoffe, Aluminiumchlorid 211.  
 Antimon, Brenzkatechin-Komplexsalze 239.  
 — Koordinationszahl 117. 193. 221. 238.  
 Antimon(V)chlorwasserstoff, Azetessigester 92.  
 — Santonin 92.  
 — Zinnamyliden-azetophenon 94.  
 Antimonhaltige Diazoniumsalze 231.



- Antimonpentachlorid, Aether 57.  
 — Aldehyde 90.  
 — Alkohole 43.  
 — Azetamid 113.  
 — Blausäure 193.  
 — als Katalysator bei Polymerisationen 407.  
 — Ketone 92.  
 —  $\alpha$ -Naphthochinon 100.  
 — Nitrile 193.  
 — Phtalsäureanhydrid 107.  
 — Säurechloride 106.  
 — Säureester 111.  
 — Säuren, org. 117.  
 — Tetratolylhydrazin 188.  
 — Triphenylmethylchlorid 172. 180.  
 — Tritolylamin 187.  
 Antimontribromid, Aether 56.  
 — Benzaldehyd 90.  
 Antimontrichlorid, Äthylmerkap-  
 tian 158.  
 — Benzaldehyd 90.  
 — Benzol und Homologe 18.  
 Antimontrihalogenide, arom.  
 Kohlenwasserstoffe 211. 212.  
 Antimontrijodid, Dimethylphe-  
 nylarsin 202.  
 — Schwefel 171.  
 Antimonverbindungen, siehe  
 auch Trimethylantimon.  
 Antipyrin, Chlorhydrat 321.  
 — Diphenylamin 322.  
 — Phenole 320. 321.  
 — Saccharin 321.  
 — Säuren org. 321.  
 — Säuren und Metallsalze 114.  
 — Trichlorazetaldehyd 305.  
 Antipyrin-Orthoform neu 321.  
 Apocholsäure, Fettsäuren 125.  
 — Kampfer 125.  
 Arsen, Brenzkatechinkomplexverbin-  
 dungen 238. 239.  
 — Koordinationszahl 238.  
 Arsenbenzol und Derivate, Me-  
 tallsalze 202.  
 Arsentrichlorid, Azetylen 210.  
 Arsentrijodid, Phenyl-dimethylar-  
 sin 202.  
 — Schwefel 171.  
 Arsensäure, Tribrenzkatechino- 235.  
 Arsenverbindungen, siehe auch Triä-  
 thylarsin, Kakodylchlorid, Kakodyloxyd.  
 Arseniumsalze, Jodoform 376.  
 Artemisin, Chloroform 374.  
 Arzneimittelkombinationen  
 320 ff.  
 Asparagin, Chlorwasserstoff 142.  
 — Chromkomplexsalz 252.  
 l-Asparaginsäure, Löslichkeitsbe-  
 einflussung durch Neutralsalze 152. 153.  
 Assoziation 385.  
 Auftau-Schmelzverfahren  
 (H. Rheinboldt) 265 ff.
- Auraminsalze, Konstitution 190.  
 Aurin, Ueberchlorsäure 101.  
 — Zinnhalogenwasserstoff 101.  
 Azenaphthen, Dichlorphtalsäureanhy-  
 drid 301.  
 — Dinitroverbindungen 359.  
 — Perchlorindon 290. 302.  
 — Styphninsäure 363.  
 — Tetrachlorchinon 290.  
 — Trinitroverbindungen 361—363.  
 Azenaphthenon, Pikrinsäure 371.  
 Azenaphthylen, Trinitroverbindungen  
 363.  
 Azetaldehyd, Äthylalkohol 303.  
 — Antimonpentachlorid 90.  
 — Thoriumchlorid 90.  
 Azetale, Metallsalze 54. 56.  
 — zyklische, Assoziation 326.  
 — — Metallsalze 53. 54. 379.  
 Azetamid, Benzoesäureanhydrid 316.  
 — Metallsalze 113.  
 — Phenole 314.  
 — Säuren anorg. 112.  
 — Säuren org. 313.  
 Azetanilid, Magnesiumbromid 113.  
 — Säuren 112.  
 Azetanisidid, Jodwasserstoff 112.  
 Azetatokobaltiake, mehrkernige  
 136.  
 Azetessigester, Antimon(V)chlor-  
 wasserstoff 92.  
 — Antimonpentachlorid 111.  
 — Benzidin 372.  
 — Magnesiumjodid 108.  
 — Zinntetrachlorid 92.  
 Azeton, Anilin 310. 311.  
 — Chlorsulfonsäure 31.  
 — Cholsäure 306.  
 — Halogene 91.  
 — Kaliumhydroxyd 92.  
 — Kampfersäure 31.  
 — Metall- und Metalloidhalogenide 32. 92.  
 — Phenole 269. 308. 399.  
 — Säuren 31. 91.  
 — Tetra-bromphenyl-äthylen 311.  
 — Tetrachlorphtalsäure 306.  
 — Trichlorazetate, saure 91.  
 — Triphenylmethylchlorid 311.  
 — Verhalten gegen Phenoläther 308.  
 — Zinntetrachlorid 37.  
 Azetonitril, Bildungsweise 316.  
 — Metallsalze 193. 194.  
 — Zinntetrahalogenide 224.  
 Azetonphenylhydrazon, Tri-  
 nitrobenzol 368.  
 Azetophenon, Aluminiumchlorid  
 408.  
 — Lösungsfarben 80.  
 — Phenole 309.  
 — Phosphorsäure 62. 95.  
 — Pikrinsäure 310. 371.  
 — Salpetersäure 94.  
 — Tetrabrom(o)chinon 290. 291.



Azetophenon, Trichloressigsäure 306.  
 — Zinntetrachlorid 104.  
 Azet-phenetidid, Halogenwasserstoff 112.  
 Azet-toluidid, Aluminiumchlorid 113.  
 — Fluorwasserstoff 112.  
 Azetylazeton, Aluminiumbromid 92.  
 — innere Metallkomplexsalze 232. 240.  
 — Kaliumtrichlorazetat, saures 92.  
 Azetylchlorid, Metallsalze 106. 408.  
 Azetylen, Metallsalze 210.  
 — Wasser 204.  
 Azetylentetrabromid, Ammoniumsalze 376.  
 Azetylmesitylen, Aluminiumbromid 62.  
 — Aethylmagnesiumjodid 95.  
 Azetylnaphthylamin, Trinitrobenzol 340. 356. 366.  
 Azetyltoluol, Phosphorsäure 95.  
 Azetylxylo, Phosphorsäure 95.  
 Azobenzol, Benzol 377.  
 — Diazetylhydrazobenzol 373.  
 — Säuren 196.  
 — Trinitrobenzol 369.  
 Azohydroxyamide, innere Komplexsalze 260.  
 Azo-isopropan, Kupfer(I)chlorid 195.  
 Azokörper, Additionsverbindungen 194 ff. 198.  
 Azo-methan, Kupfer(I)chlorid 195.  
 Azoxybenzol, Dinitrobenzol 361.  
 — Trinitroverbindungen 369.  
 Azyloinoxime, Kupfersalze 255.

## B.

Bariumazetate, basische 135.  
 Bariumchlorid, Glycerin 46.  
 Bariumdoppelsalze 118. 134.  
 Bariumhalogenide, Aminosäuren und Betaine 137. 138. 140. 141.  
 — Mono- und Disaccharide 47.  
 Bariumhydroxyd, mehrwertige Alkohole 45. 46.  
 Bariumoxyd, Saccharose 48.  
 Bariumpolyjodid, Benzamid 113.  
 Bariumrhodanid, Saccharose 47.  
 Bariumsalze, organische Säuren 127.  
 — Salze organischer Säuren 129. 130.  
 Basizität von Ketonen, Messung 81 ff.  
 — Wirkung auf Halochromie 81 ff.  
 Benzaläthylamin, Quecksilberchlorid 188.  
 Benzalanilin, Jodwasserstoff 189.  
 — Trinitrobenzol 368.  
 Benzalazeton, Lösungsfarben 80.  
 Benzalazetophenon, Lösungsfarben 29. 30. 67—70. 77.  
 — Salpetersäure 83.  
 — Ueberchlorsäure 60. 65.  
 — Zinntetrachlorid 59. 104.  
 — siehe auch Chalkon.

Benzal-benzylamin, Quecksilberchlorid 188.  
 Benzalchinaldin, Ueberchlorsäure 191.  
 Benzaldehyd, Aether, Magnesiumbromid 55.  
 — Magnesiumhalogenide 32. 33.  
 — Metall- und Metalloïdhalogenide 90.  
 — Lösungsfarben 69. 80.  
 — Pikrinsäure 304. 371.  
 — Säuren 90.  
 — Trichloressigsäure 304.  
 — Trichlor(brom)essigsäures Kalium, saures 90.  
 — Zinntetrachlorid 37. 69. 90. 104.  
 Benzal-methoxyazetophenon-Lösungsfarben 70. 76. 77.  
 Benzal-naphthylamin, Trinitrobenzol 368.  
 Benzal-phenylhydrazon, Trinitroverbindungen 344. 368. 370.  
 Benzal-phenyl-isoxazolone, Zinntetrachlorid 99.  
 Benzamid, Dioxynaphtalin 314.  
 — Gold(platin)chlorwasserstoff 112.  
 — Lösungsfarben 80.  
 — Metallsalze 113.  
 — Nitrosodimethylanilin 316.  
 — Oxybenzoesäuren 313.  
 — Phenole 314.  
 — Zinntetrachlorid 104.  
 Benzanthron, Eisenchlorid, Chlorwasserstoff 95.  
 — Platinchlorwasserstoff 95.  
 — Zinntetrachlorid 95.  
 Benzaurin, Säuren 29. 101.  
 — Zinnhalogenide, Halogenwasserstoff 101.  
 — Zinntetrachlorid 29.  
 Benzhydrol, Benzol 327. 399.  
 — Phenole 327.  
 — Pikrinsäure 327.  
 Benzidin, Azetessigester 372.  
 — Chinon-dichloridiimin 298.  
 — Chinon-diimin 298.  
 — Dinitrobenzol 336. 349. 360.  
 — Diphenochinon-diimoniumsalze 300.  
 — Fluoren 302.  
 — Lävoglukosan 325.  
 — Trinitrobenzol 349. 366.  
 Benzidin und Derivate, merichinoide Salze 299. 300.  
 Benzil, Halochromie 79.  
 — Salpetersäure 83. 94.  
 — Zinntetrachlorid 61.  
 Benzil-dianil, Lösungsfarben 189.  
 Benzil-dioximnickel 257.  
 Benzil-monoxim, Benzol 377.  
 Benzoessäure, Amine arom. 323.  
 — Antimonpentachlorid 117.  
 — Antipyrin 321.  
 — Benzoate 126.  
 — Chloressigsäuren 121.  
 — Dimethylpyron 96.

- Benzoesäure, Lösungsfarben 80.  
 — Pyramidon 322.  
 — Schwefelsäure 116.  
 — Zinntetrachlorid 104. 117.  
 Benzoesäureanhydrid, Azetamid 316.  
 — Kaliumpolyjodid 106.  
 — Schwefelsäure 106.  
 Benzoesäureester, Aluminiumchlorid 109.  
 — Metallsalze und Säuren 107—109.  
 — Lösungsfarben 80.  
 — Tetrasalizylid 374.  
 — Trichloressigsäure 107.  
 — Zinntetrachlorid 104. 224.  
 — Zirkoniumchlorid 396.  
 Benzoesäurepiperidid, Halochromie 113.  
 Benzoesäure Salze, Benzoesäure 126.  
 — Salze organischer Säuren 134.  
 Benzoinoxim, Kupfersalz 255. 256.  
 Benzol, Alkohole 327. 377. 399.  
 — Antimonpentachlorid (Farbreaktion) 205.  
 — Antimontrihalogenide 18. 211. 212.  
 — Chloroform 374.  
 — Mandelsäure 323.  
 — Nickelzyanid, Ammoniak 212.  
 — m-Nitrobenzaldehyd 303. 377. 399.  
 — Pikramid 353.  
 — Pikrinsäure 353. 354. 363.  
 — Pikrylchlorid 262.  
 — rein organische Additionsverbindungen 376. 377.  
 — Tetrachlor(o)chinon 291.  
 — Trinitrobenzol 352. 353. 354. 355. 361.  
 — Trinitrostilben 340.  
 — Triphenylmethyl 377.  
 Benzolazoanisol, siehe Methoxyazobenzol.  
 Benzolazophenol, siehe Oxyazobenzol.  
 Benzolazophenolmethyläther, siehe Methoxyazobenzol.  
 Benzolazosalizylsäure, Sarkosin-anhydrid 317.  
 Benzol-resorzinphtalein, Chloroform 374.  
 Benzolsulfonsäurechlorid, Aluminiumchlorid 106.  
 Benzolsulfonsäures Ammonium, Fluorwasserstoff 118.  
 — Kalium, Brenzkatechin 50.  
 Benzonitril, Metallsalze 193. 194.  
 Benzophenon, Lösungsfarben 29. 30. 67—69. 79.  
 — Metallsalze 408. 409.  
 — Phenole 310.  
 — Salpetersäure 79. 83. 94. 397.  
 — Zinntetrachlorid 29. 30. 37. 65. 68.  
 Benzophenonanil, Halogenwasserstoff 189.  
 — Lösungsfarben 189.  
 Benzophenonanisil, Chlorwasserstoff 189.  
 Benzophenonnaphthyl, Chlorwasserstoff 189.  
 — Halochromie 189.  
 Benzophenon-p-nitranil, Lösungsfarben 189.  
 Benzophenonoxim, Benzophenonoxim-N-methyläther 373.  
 Benzophenonoxim-N-methyläther, Additionsverbindungen 373.  
 Benzopyryliumsalze 182.  
 Benzoylamino-nitro-methoxystilben, Trichloressigsäure 157.  
 Benzoylazeton, Antimonpentachlorid 92.  
 Benzoylchlorid, Metall- und Metalloidhalogenide 106. 408.  
 — Schwefelsäure 105.  
 Benzoylnaphthylamin, Trinitrobenzol 355. 366.  
 Benzoylpyridin-oxim, innere Komplexsalze 256.  
 Benzylalkohol, Diphenylkarbazid 329.  
 Benzylanilin, Trinitrobenzol 367.  
 Benzylchlorid, Methylharnstoff 316.  
 Benzylmercaptan, Chinon 291.  
 Benzyl-naphthylamin, Trinitrobenzol 355.  
 Benzylcyanid, Metallsalze 193. 194.  
 Berberin, Äthylalkohol 329.  
 — Chloroform 374.  
 Bernsteinsäure, Amine 126. 323.  
 — Antimonpentachlorid 117.  
 Bernsteinsäureanhydrid, Kaliumpolyjodid 106.  
 Bernsteinsäure-dinitril, Metallsalze 193. 194.  
 Bernsteinsäureester, Antimonpentachlorid 111.  
 — Magnesiumbromid 108.  
 — Trichloressigsäure 107.  
 — Zinntetrahalogenide 109. 224.  
 Bernsteinsäures Kalium, Brenzkatechin 50.  
 Beryllium, Brenzkatechinkomplexsalze 236.  
 — Salizylsäurekomplexsalze 249.  
 Berylliumchlorid, Äthyläther 56.  
 — Azeton 92.  
 — Benzaldehyd 90.  
 — Blausäure 193.  
 — als Katalysator bei Polymerisationen 407.  
 — Nitrile 194.  
 — Nitrobenzol 155.  
 Berylliumsalze organischer Säuren, basische 134. 135.  
 Betain, Neutralsalze 140.  
 Betaine, anomale Säureverbindungen 142. 143.

- Bichromsäure, Lutidon 99.  
 Biformamidid, innere Komplexsalze 260.  
 Biguanidid, innere Komplexsalze 260.  
 Bindung indirekte, Begriffsbestimmung 7. 8.  
 Bisaccharide, enzymatische Hydrolyse (Reaktionsmechanismus) 413.  
 Bis-methylvanillalazeton, Basizitätsmessung 82.  
 — Chloressigsäuren 83.  
 Bis-methylvanillal-zyklopentanon, Basizitätsmessung 82.  
 Biuret, Chlorwasserstoff 112.  
 — Kupfer-Kaliumkomplexsalze 261.  
 Blausäure, Metall- und Metalloidhalogenide 193.  
 Bleiazetate, basische 135.  
 Bleichlorid, Aethylalkohol 43.  
 — d-Fruktose 47.  
 — Thioharnstoff 169.  
 Bleidoppelsalze 119. 120. 134.  
 Bleihaltige Doppelsalze organischer Säuren 129.  
 Bleinitrat, d-Fruktose 47.  
 Bleioxyd, Dulzit 46.  
 Bleirhodanid, Thioharnstoff 169.  
 Blutfarbstoff 233. 373.  
 Bor, Komplexsalze mit Aminoanthrachinonen 246; — Azetylazeton 241; — Brenzkatechin 235. 238. 249; — Glyzerinaldehydazetal 233; — Oxy-säuren 249; — zyklischen Oxyketonen 245. 246.  
 Bor, Koordinationszahl 13. 203. 238. 241.  
 Borchlorid, Propionitril 194.  
 — Zyanchlorid 194.  
 Borfluorid, Aether 56.  
 — Azetonitril 194.  
 — Blausäure 193.  
 — Kampfer 92.  
 Borneol, Halogenwasserstoff 25. 31. 41.  
 Boroniumsalze 241.  
 Borsäure, Glyzerin 49.  
 — Komplexverbindungen mit zyklischen Glykolen und aromatischen Dioxyverbindungen 49.  
 Borsäureester, Natriumalkoholate 203.  
 Borsäuren, Brenzkatechino- 235.  
 Borverbindungen, komplexe, Konfiguration 14.  
 — siehe auch Trialkylbor.  
 Brenzkatechin, Aether 326.  
 — Akridin 335.  
 — Alkalisalze organischer Säuren 50.  
 — Alkohole, Kalziumhalogenide 50.  
 — Amine, arom. 333.  
 — Antipyrin 320.  
 — Brenzkatechin-alkalisalze.  
 — Chinin, Schwefelsäure 335.  
 — p-Chinin 293. 294.  
 — Dioxopiperazine 316.  
 Brenzkatechin, Eisensalze 51.  
 — innere Komplexsalze 234—239.  
 — Kampfer 308.  
 — Ketone 308. 309. 399.  
 — Nitrosodimethylanilin 372.  
 — Pikrinsäure 354. 364.  
 — Pyramidon 321.  
 — Säureamide 314. 315.  
 — tertiäre Alkohole 328.  
 — Zimtaldehyd 304.  
 — Zineol 325.  
 Brenzkatechin-glykolsäureanhydrid, Oxoniumsalze 111. 112.  
 Brenzkatechin-oxalsäureester, Oxoniumsalze 111. 112.  
 Brom, Aether 53.  
 — Aethylbromid 389.  
 — Dianisylamin 187.  
 — Diaryläthylene 207. 388.  
 — Kampfer 92. 389.  
 — Ketone 91. 94.  
 — Teträrylhydrazine 188. 389.  
 — Triärylamine 187. 389.  
 — Triphenylmethylbromid 172.  
 — Xanthylumhalogenide 183.  
 Bromäthyl-magnesiumbromid, Aethyläther 55.  
 Bromal, Bromwasserstoff 90.  
 Bromanil, siehe Tetrabromchinon.  
 Bromanilin, arom. Trinitroverbindungen 345—347.  
 Bromazetamid (n), Bromierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen 390.  
 Bromazetonitril, Silbernitrat 171. 391.  
 Bromazetylnaphthylamin, Trinitrobenzol 366.  
 Brombenzoldiazoniumchlorid, Phenol 335.  
 Brombenzolsulfonsäurechlorid, Aluminiumchlorid 408.  
 Bromchinon, Bromhydrochinon 295.  
 Bromdiphenylsulfon, Aluminiumchlorid 408.  
 Brommaleinsäure, Doppelsalze 131.  
 Brommaleinsäureanhydrid, Farbreaktionen 288.  
 Bromnaphthalin, Styphninsäure 363.  
 Bromnaphthylamin, arom. Di- und Trinitroverbindungen 347. 352. 354. 366.  
 Bromoform, Aethyläther 326.  
 — Aluminiumbromid, Schwefelwasserstoff 171.  
 — Ammoniumsalze quaternäre 375. 376.  
 — Tetraphenyläthylendichlorid 375.  
 Bromphenol, Chinon 292.  
 — Digitonin 330.  
 — Phosphorsäure 41.  
 Brompropionsäure, Dibromakrylsäure 122.  
 Bromwasserstoff, Aether 20. 39. 52.

Bromwasserstoff, Aldehyde 90.

- Alkohole 31. 40. 41.
- Betaine 143.
- Borneol 25. 31.
- Brom, Aether 25. 52.
- — Santonin 92.
- — Zineol 52.
- Chromen 97.
- Di-indolyl-methen 192.
- Dimethylfluoran 103.
- Dimethylpyron 25. 31. 32. 96.
- Diphenylarsinsäure 116.
- Diphenylvinyl-xanthylbromid 183.
- Essigsäure 116.
- Ester 107.
- Fluoreszein 103.
- Ketone 31. 91. 92. 94.
- Kresaurin 101.
- Oxyflavone 98.
- Phenole 31. 41.
- Pyridon 99.
- Säureamide 112. 113.
- Sorbit 25.
- Triphenylmethylbromid 172.
- Xanthon und Derivate 98.
- Buttersäure, Chloroform 374.
- Desoxycholsäure 124.
- Formamid 313.
- Kalziumchlorid, buttersaures Kalzium 117.
- Metallhalogenide 117.
- Buttersaures Barium, essigsaurer Barium 134.
- Beryllium, Berylliumoxyd 134.
- Kalzium, Kalziumchlorid, Buttersäure 117.
- Natrium, Essigsäureanhydrid 107.
- Butylalkohol, Kalziumchlorid 42.
- (iso), Aluminiumchlorid 393.
- (iso), Natriumhydroxyd 42.
- (tert.), Magnesiumjodid 32.
- Butylen, Quecksilbersulfat 210.
- Butylkarbylamin (tert.), Platin-(II)halogenide 218. 219.
- Butyl-propylkarbinol, Halogenwasserstoff 40.
- Butyrinspaltung 415.

### C.

- Cäsiumchlorid, Thioharnstoff 167.
- Cäsiumjodid, Zyanjodid 194.
- Cäsiumsalze org. Säuren, saure 127.
- Cer, Koordinationszahl 14.
- Cerazetate, basische 135.
- Ceroppelsalze 119.
- Cerotinsäure, Desoxycholsäure 124.
- Chalkon, siehe Benzalacetophenon.
- Chalkonchloride, Metallsalze und Säuren 184. 185.
- Chalkone, Basizitätsmessung 83.
- siehe auch Methoxychalkone, Ketone, Aminoketone.

Chelidonsäureester 97.

- Chinaldinsäure, inneres Eisenkomplexsalz 253. 254.
- Chinasäures Kalzium, essigsaurer Kalzium 134.
- Chinhydrone, Definition 274.
- des Maleinsäureanhydrids und verwandter Verbindungen 286—290.
- Farben 283 ff.
- Konstitution 22. 281. 282.
- spezieller Art 302.
- Theorie 275 ff. 286 ff.
- Uebersicht 290 ff.
- Chinidin (d) als Katalysator 413.
- Chinin, Aldehyde 305.
- Benzol 377.
- als Katalysator 413.
- Phenole 335.
- Chinizarin, Abbausäure, Löslichkeit in Kalziumchloridlösung 116.
- Borazetatekomplexsalz 246.
- Zinnkomplexverbindung 244.
- Chinolin, Fluoreszein 372.
- Jod 223.
- Jodoform 374.
- Phenole 334.
- Pikrinsäuremethyläther 369.
- Trinitrobenzol 369.
- Trinitro-m-kresolmethyläther 369.
- Chinolinbetain, Bromwasserstoff 143.
- Chinoliniumbromid, Azetylenetribromid 376.
- Chinoliniumhalogenide, Zinnhalogenide und Alkylzinnhalogenide 225. 227—230.
- Chinoliniumsalze, Chloroform (Bromoform) 376.
- Chinolinsäure 253. 254.
- innere Eisenkomplexsalze 253. 254.
- p-Chinon, Amine arom. 296.
- Aminobenzoesäure 296. 398.
- p-Aminobenzoesäuremethylester 398.
- Chinon, Anthrazen 290.
- Farbreaktionen 283—286.
- Mercaptane 291.
- Naphtylamin 296.
- Phenole und Naphtole 282. 292 ff.
- Phenolnatrium 291.
- Thiophenole 293.
- Zinntetrachlorid 100.
- Chinonchloridiimin, Hydrochinon 298.
- Chinondichloridiimin, Benzidin 298.
- Hydrochinon 298.
- Chinondiimin, Benzidin 298.
- Chinondiimoniumsalze, arom. Diamine 298. 299.
- Chinone, Chinhydrontheorie 274 ff.
- hydrophile 286.
- karbophile 286.
- Kohlenwasserstoffe und Phenoläther 290.



- Chinone, Metallsalze 280.  
 — Phenole 291 ff.  
 Chinon - phenyldiimin, Säuren 191.  
 Chinoxalin - dikarbonsäure, innere Komplexsalze 253. 254.  
 Chlor, Äthyläther 53.  
 — Azeton 91.  
 Chloral, Äthylalkohol 303.  
 — Amine arom. 305.  
 — Halogenwasserstoff 90.  
 — Koffein 305.  
 — Natriumazetat 90.  
 Chloralhydrat, Antipyrin 321.  
 Chloranil, siehe Tetrachlorchinon.  
 Chlorazetylchlorid, Aluminiumbromid 106.  
 Chlorbenzol - azo - phenol, Chlorwasserstoff 196.  
 — Wasser 196.  
 Chlorchinon, Farbreaktionen 284. 285.  
 — Hexamethylbenzol 281. 285. 290.  
 — Nitranilin 296.  
 — Phenole 295.  
 Chloressigsäure, Antipyrin 321.  
 — chloressigsäures Kalium 126.  
 — Dimethylpyron 25.  
 — ungesättigte Ketone, Halochromie 68. 79.  
 Chlorhydrochinon, Chinone 294. 295.  
 Chlornaphtylamin, arom. Nitroverbindungen 347. 352.  
 Chloroform, Äthyläther 326.  
 — Chinolinumsalze quaternäre 376.  
 — Essigsäuremethylester 312.  
 — rein org. Additionsverbindungen 374.  
 — Tetraalkylammoniumnitrat 376.  
 — Tetrahomosalizylid 374.  
 — Tetraphenyläthylendichlorid 375.  
 — ungesättigte Ketone, Lösungsfarben 68. 79.  
 — Verhalten gegen Phenole und Phenoläther 330. 331.  
 Chlorophyll 233. 262. 263.  
 Chlorphenol, Azeton 308.  
 — Chinolin 334.  
 — Chinon 292.  
 — Chlorphenolmagnesiumjodid 50.  
 — Dimethylanilin 332.  
 — Pikrinsäure 364.  
 — Pyridin 334.  
 Chlorpikrin, Kohlenwasserstoffe (Farbreaktionen) 338.  
 Chlorpropylenoxyd 56.  
 — Phosphortribromid 56.  
 Chlorsulfonsäure, Azeton 31.  
 Chlorwasserstoff, Additionszentren 15. 16.  
 — Äther 20. 25. 31. 51. 52.  
 — Aldehyde 90. 91.  
 — Alkohole 31. 40.  
 Chlorwasserstoff, Aminosäuren 142.  
 — Anilino-anile 190.  
 — Antipyrin 114.  
 — Azokörper 196—199.  
 — Biuret 112.  
 — Borneol 25.  
 — Chromone 32. 97. 98.  
 — Dibenzalazetonhydrochlorid 35. 84. 89.  
 — Di-indolylmethen 192.  
 — Dimethylpyron 25. 96.  
 — Diphenylarsinsäure 116.  
 — Essigsäure 116.  
 — Eurhodin 192.  
 — Harnstoff 114.  
 — Ketone 31. 70. 91. 94.  
 — Ketonhalogenide 185.  
 — Kresaurin 101.  
 — Laktone 111. 112.  
 — Luteolin 98.  
 — Phenanthrenchinon 64.  
 — Phenolphthalein 102.  
 — Pyridone 99.  
 — Resorzin 31. 41.  
 — Säureamide 84. 112. 113.  
 — Sorbit 25.  
 — Triarylmethylechloride 172. 180.  
 — Xanthylumsalze 181. 183.  
 — Zineol 51. 52.  
 Choleinsäuren 123. 125.  
 Cholesterin, Alkohol 329.  
 — Digitonin und Saponine 329.  
 — Essigester 329.  
 — Karbonsäuren 329.  
 — Lithiumchlorid 42.  
 Cholsäure, Allylalkohol 327.  
 — Azeton 306.  
 — Kaliumpolyjodid 54.  
 — Phenol 324.  
 Chrom, Aminosäurenkomplexsalze 251. 252.  
 — Brenzkatechinkomplexsalze 237.  
 — Glykokollkomplexsalz 247.  
 — Koordinationszahl 13. 131.  
 Chromanone, Oxoniumsalze 64. 97.  
 Chromazetate, basische 135.  
 Chromazetylazetonat 240 ff.  
 Chromchlorid, Thioharnstoff 169.  
 Chromdoppelmalonat 131. 132.  
 Chromdoppeloalat 129—133. 247.  
 Chromon, Halogenwasserstoff 97.  
 — Kalium 86.  
 — Oxoniumsalze 64. 97.  
 — Platinchlorwasserstoff 97.  
 — Zinkchlorwasserstoff 97.  
 Chromone alkylierte, Platinchlorwasserstoff 98.  
 Chromsäure, Lutidon 99.  
 Chromsalze, Harnstoff 105. 115.  
 — komplexe, Konfiguration 14.  
 — — Koordinationsformeln 9.  
 Chrysen, Dinitroanthrachinon 359.  
 — Pikrinsäure 363.



Chrysochinon, Ueberchlorsäure 101.  
Cinchonidin, Phenol 335.  
Cörunignon, Ueberchlorsäure 101.

## D.

Dampfdruckmessungen zur Bestimmung flüssiger Molekülverbindungen 269. 384.  
Dekan, Triphenylmethyl 378.  
Desoxybenzoin, Anilin 360.  
Desoxycholsäure, Fettsäuren 124.  
— Kampfer 125.  
— Kohlenwasserstoffe 125.  
Desoxycholsäure Salze, fettsäure Salze 125.  
Diäthoxy-dinaphthostilben, Tetrachlor(brom)chinon 280. 290. 291.  
Diäthylammoniumbromid, Thioharnstoff 167.  
Diäthylanilin, Dinitrobenzoesäure 346. 348.  
Diäthylendioxyd, Brom, Bromwasserstoff 52.  
Diäthylendisulfid, Metallsalze 159. 160.  
Diäthylglykokollkupfer 251.  
Diäthyl-naphthylamin, Trinitrobenzol 355. 368.  
Diäthyltrimethylen-diselenid, Additionsverbindungen 169. 170.  
Diäthylzinnfluorid, Kaliumfluorid 228.  
Dialkyl(aryl)-disulfide, Silbernitrat 159.  
Dialkyl(aryl)-selenide, Platin- und Palladiumhalogenide 169. 170.  
Dialkyl(aryl)-sulfide, Metallhalogenide 159—164.  
Diäthyl(aryl)-zinnhalogenide, Amine 220—223.  
— Pyridinium- und Chinoliniumhalogenide 225—230.  
Diamino-azobenzol, Trinitrobenzol 336. 366.  
Diamino-dioxy-arsenobenzol siehe Salvarsan.  
Diaminotriphenylmethan, Benzol 376.  
Diamylose, Natriumhydroxyd 48.  
Dianisalazon, Basizitätsmessung 81 ff.  
— Chloressigsäuren 83. 84. 89.  
— Metallsalze 93.  
— Phenole 289. 302. 310.  
— Ueberchlorsäure 60. 77.  
— Zinntetrachlorid 60. 70.  
Dianisalazonchlorid, Additionsverbindungen 184. 185.  
Dianisal-diazetyl-mesitylen, Ueberchlorsäure 62.  
Dianisal-zyklopentanon, Basizitätsmessung 82.  
— Chloressigsäuren 84. 89.

Dianisidin, Lävoglukosan 325.  
Dianisyläthylen (unsymm.), Brom 388.  
Dianisylamin, Brom 187.  
Diaryläthylene, unsymm., Brom 207. 388.  
— Bromierung, Reaktionsmechanismus 387.  
— Halochromie 206. 207.  
— Zinntetrahalogenide, Dissoziationskonstanten 208.  
Diaryl-telluride, Metallhalogenide 170.  
Di-(azetylazeton)-äthylendimin, Kobaltkomplexsalze 259.  
Diazetylbenzol, Phosphorsäure 62. 95.  
Diazetylhydrazobenzol, Azobenzol 373.  
Diazetylmesitylen, Aluminiumbromid 62.  
Diazoniumsalze, antimonhaltige 231.  
— Essigsäure 323.  
— Phenole 335.  
Dibenzalazeton und Derivate, Basizitätsmessung 81 ff.  
Dibenzalazeton, Chloressigsäuren 83.  
— Halogenwasserstoff 31. 35. 84. 94.  
— Lösungsfarben 29. 30. 67. 68. 70—79.  
— Metallsalze und Säuren 93. 94.  
— Phenole 289. 301. 310.  
— Pikrinsäure 371.  
— Ueberchlorsäure 60. 71. 191.  
— Zinntetrachlorid 37. 59. 60.  
Dibenzalazetonchlorid, Metall- und Metalloidhalogenide 184. 185.  
— Säuren 184. 185.  
Dibenzalazeton-mono-hydrochlorid, Antimonpentachlorid 94.  
— Chlorwasserstoff 35. 84. 89.  
— Metallhalogenide 35. 84. 89. 94.  
Dibenzal-zyklopentanon und Derivate, Basizitätsmessungen 81.  
— Lösungsfarben 68. 78. 79.  
Dibenzoyläthylen, Lösungsfarben 287.  
Dibenzyl, Trinitrobenzol 353. 362.  
Dibromakrylsäure, Brompropion-säure 122.  
Dibromanilin, Trinitrobenzol 354. 365.  
Dibromanisidin, Tetrachlorchinon 297.  
Dibromchinon, Phenole 295.  
Dibrom-dianisylamin, Brom 188.  
Dibromhydrochinon, Dibrom(chlor)chinon 295.  
Dibrom-naphthol, Trinitrobenzol 354. 364.  
Dibrom-naphthylamin, arom. Nitroverbindungen 347.

- Dibromxylochinon, Dibromxylohydrochinon 295.  
 Dichloranilin, Trinitrobenzol 365.  
 Dichloranisidin, Tetrachlorchinon 297.  
 Dichlorchinon, arom. Amine 296.  
 — Kohlenwasserstoffe 19. 280. 284. 285. 290.  
 — Lösungsfarben 283—286.  
 — Phenole 295.  
 Dichlordihydrozimtsaures Pyridin, Dichlordihydrozimtsäure 126.  
 Dichloressigsäure, Bis-(methylvanillal)-azeton 83.  
 — Dibenzalazeton und Derivate 83. 84. 89.  
 — Dizinnamylidenazeton 31. 84. 94.  
 — Karbonsäuren 121.  
 — ungesättigte Ketone, Halochromie 68. 78. 79.  
 — Zyklopentanone 67. 84.  
 Dichlorhydrochinon, Dibrom(chlor)chinon 295.  
 Dichlornaphtylamin, Dinitrophenol 347.  
 Dichlorphtalsäureanhydrid, Azenaphten 301.  
 Digitonin, Alkohole, Phenole, Thiophenole 330.  
 — Cholesterin 329.  
 Diglyzylglyzin, Molekulargewicht in Salzlösungen 147.  
 — Neutralsalze 138.  
 Dihydroanthrazen, Trinitrobenzol 361.  
 Dihydrochinolin, Pikrinsäure 344.  
 — Pikrinsäure, Natriumpikrat 344.  
 Dihydronaphtophenazin, Naphtophenazin 300.  
 Dihydraphenazin, Phenazin 300.  
 Diisopropylkarbinol, Halogenwasserstoff 31. 40.  
 Dijodmethan, Sibernitrat 171. 391.  
 Dijodphenolsulfonsaures Alkali, Fluorwasserstoff 118.  
 Dikarbonsäuren, innere Komplexsalze 247 ff.  
 Dikarbonsäureester, Metallhalogenide 108. 109.  
 Dikarbonsaure Salze, saure 126.  
 Dikuminalazeton, Basizitätsmessung 82. 83.  
 — Lösungsfarben 68.  
 Dikuminalzyklopentanon, Basizitätsmessung 82.  
 — Lösungsfarben 68.  
 Dimethoxyanthrachinone, Zinntetrachlorid 100. 243. 395.  
 Dimethoxyazobenzol, Säuren 197.  
 Dimethoxydizinnamylidenazeton, Ueberchlorsäure 71.  
 Dimethoxystilben, Trinitrobenzol 340. 354.  
 Dimethoxythiobenzophenon, Quecksilberhalogenide 165.  
 Dimethyläthylens unsymm. Quecksilbersulfat 210.  
 Dimethyläthylkarbinol, Hydrochinon 328.  
 Dimethylaminoazobenzol, Chlorwasserstoff 197—199.  
 — Methyljodid 197.  
 Dimethylaminobenzalazetonphenon, Lösungsfarben 20. 21. 23.  
 Dimethylaminobenzalchinaldin, Ueberchlorsäure 191.  
 Dimethylaminobenzaldehyd, Dimethylamino-oxy-dibenzalazeton 304.  
 Dimethylaminobenzal-methoxyazetophenon, Naphtol 306. 307.  
 Dimethylaminoketone, Ueberchlorsäure 62. 63. 73. 191.  
 Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin, innere Komplexsalze 256.  
 Dimethylamino-oxy-dibenzalazeton, Dimethylaminobenzaldehyd 304.  
 Dimethylammoniumjodid, Glykokollbetain 140.  
 Dimethylanilin, Chinone halogenisierte 296. 297.  
 — Chlorphenol 332.  
 — Tetrachlordinitrobenzol 351. 360.  
 — Tetrachlorphtalsäureanhydrid 288. 301. 393.  
 — Trichlor(brom)trinitrobenzol 350. 368.  
 — Trijoddinitrobenzol 351. 360.  
 — Trinitrobenzol 349. 355. 367.  
 — Trinitrostilben 340.  
 — Trinitrotoluol 340.  
 Dimethylarsinsäure, Zimtsäure 116.  
 (n)-Dimethylbenzamid, Phosphorpentasulfid 393.  
 Dimethylbutadien-azo-nitrobenzol, Quecksilber(II)chlorid 195.  
 Dimethylchromon, Anilin 310.  
 — Metallsalze und Säuren 32. 98.  
 Dimethyl-dibrenzkatéchioarsinsäure 239.  
 Dimethylfluoran, Bromwasserstoff 103.  
 Dimethylglyoxim, Kobaltverbindung 258. 259.  
 — Tetramethylpyrazin 373.  
 Dimethylglyoximnickel 258.  
 Dimethylharnstoff, Phenol 315.  
 Dimethylhydroresorzin, Tellurchlorwasserstoff 93.  
 Di-( $\alpha$ -methylindolyl)-methen, Säuren 192.  
 Dimethylkarbäthoxypyrrrol, Pyridin 373.  
 Dimethylkumarin, Salpetersäure 111.

- Dimethylmerkapto-azobenzol, Additionsverbindungen 197.  
 Dimethylnaphtalin, Pikrinsäure 363.  
 Dimethylnaphtylamin, Dinitrobenzol 360.  
 Dimethyl-phenylarsin, Metallsalze 202.  
 (n)-Dimethylphenylazetamid, Phosphorpentasulfid 393.  
 Dimethylphenylendiamin, Chinondiimoniumsalze 299.  
 Dimethylpyron, Karbonsäuren 306.  
 — Metallhalogenide 65. 96.  
 — Phenole 309.  
 — Säuren 25. 31. 32. 96.  
 Dimethylthiochromon, Anilin 310.  
 — Eisenchlorwasserstoff 165.  
 — Metallsalze 165.  
 — Uranylchlorid, Chlorwasserstoff 165.  
 Dimethylthiopyron, Quecksilberbromid 165.  
 Dimethyltoluidin, Dinitrobenzol 349. 351. 360.  
 — Tetrachlorphtalsäureanhydrid 301.  
 — Trichlorechinon 297.  
 — Trinitrobenzol 350.  
 Dinaphthostilben, Pikrinsäure 337. 363.  
 Dinaphtylamin, Pikrinsäure 370.  
 — Trinitrobenzol 367.  
 Dinaphtylkarbinol, Benzol 327. 377.  
 Dinitranilin, Lösungsfarben 341.  
 Dinitroanthrachinon, Kohlenwasserstoffe 359.  
 Dinitrobenzoesäure, Diäthylanilin 346. 348.  
 Dinitrobenzoesäure-äthylester, Lösungsfarben 348.  
 Dinitrobenzoesaures Pyridin, Dinitrobenzoesäure 126.  
 Dinitrobenzol, Anilin und Derivate 269. 349. 351. 360.  
 — Azenaphten 359.  
 — Azoxybenzol 361.  
 — Benzidin 336. 349. 360.  
 — Diphenylamin 337.  
 — Lösungsfarben 156. 341. 350.  
 — Naphtalin 336. 349. 359.  
 — Naphtylamin und Derivate 336. 347. 349. 352. 360.  
 Dinitrodesoxybenzoin, Anilin 360.  
 Dinitrodianisalazeton, Ueberchloresäure 77.  
 Dinitrodibenzalazeton, Ueberchloresäure 76.  
 — Halochromie 76.  
 Dinitrodurol, Lösungsfarben 350.  
 Dinitrokörper, Kohlenwasserstoffe und Amine 359—361.  
 Dinitro-p-methoxy-stilben, Halochromie 156. 157.  
 Dinitrooxybenzoesäure, Kohlenwasserstoffe 359.  
 Dinitrophenol, Azenaphten 359.  
 — Lösungsfarben 341.  
 — Naphtylamin und Derivate 347. 352. 361.  
 — Oxybenzaldehyd 305.  
 — Phenylendiamin (o-m-p) 361.  
 — Trimethylkarbinol 328.  
 Dinitroso-nitrophenol, Toluidin 337.  
 Dinitrothiophen, Kohlenwasserstoffe 359.  
 Dinitrotoluol, Amine 360.  
 — Azenaphten 359.  
 — Diphenyl 337.  
 — Lösungsfarben 341.  
 Dinitro-trianilinobenzol, Chloroform 374.  
 Dinitrozimtsäureester 389.  
 α-Dioxime, innere Komplexsalze 257ff.  
 Dioxopiperazine, Aminosäuren 319.  
 — Azofarbstoffe 317. 379.  
 — Neutralsalze 141.  
 — Phenole und Amine 316—318.  
 Dioxyanthrachinon, Zinnlacke 244.  
 Dioxy-azobenzol, Sarkosin 317.  
 — Sarkosinanhydrid 317.  
 Dioxy-naphtalin, arom. Amine 333.  
 — Benzamid 314.  
 — Chinone 294.  
 — Sukzinimid 314. 315.  
 Diphenochinon-diimoniumsalze, Benzidin und Derivate 300.  
 Diphenyl, Antimonpentachlorid (Farbreaktionen) 205.  
 — Antimontrihalogenide 211. 212.  
 — Dinitrotoluol 337.  
 — Pikrylchlorid 362.  
 Diphenyläthan, Trinitrobenzol 353. 362.  
 Diphenyläthylen (symm. und unsymm.), Halochromie 206. 207.  
 — Zinn-tetrahalogenide, Dissoziationskonstanten 208.  
 Diphenylamin, Antipyrin 322.  
 — Dinitrobenzol 337.  
 — Pikrinsäure 370.  
 — Pikrylchlorid 367.  
 — Sarkosinanhydrid 322.  
 — Trinitrobenzol 355. 367.  
 — Trinitrotoluol 337.  
 — Zinnamyliidenazetophenon 310.  
 Diphenylanthon, Nitrobenzol 358.  
 Diphenylarsinsäure, Halogenwasserstoff 116.  
 Diphenylenoxyd, Pikrinsäure 342. 365.  
 — Trinitrobenzol 342. 364.  
 Diphenylkarbazid, Alkohole 329.  
 — Quecksilberchlorid 115.  
 Diphenylkarbinol siehe Benzhydrol.

Diphenylpyridin, Trinitrobenzol 369.  
 Diphenylsulfon, Aluminiumchlorid 58.  
 Diphenyltetrahydropyroxim, Aethylenglykol 329.  
 Diphenylthienylmethan, Benzol 376.  
 Diphenylvinyl-diphenylmethylumperchlorat 183.  
 Diphenylvinyl-xanthylumhalogenide, Additionsverbindungen 183.  
 Dipiperonalazeton, Basizitätsmessung 82 ff.  
 Dipiperonal-zyklopentanon, Basizitätsmessung 82.  
 — Trichloressigsäure 84.  
 Dipyrromethene, innere Komplexsalze 262 ff.  
 Disaccharide, enzymatische Hydrolyse 413.  
 Diselenide organ., Additionsverbindungen 169. 170.  
 Disulfide organ., Silbernitrat 159.  
 Dithioglykol-dialkyläther, Metallsalze 159—164.  
 Dithiokarbaminsäure, innere Komplexsalze 250.  
 Ditolylsulfoxyd, Eisenchlorid 58.  
 Dizinnamylidenazeton, Basizitätsmessung 82.  
 — Chloressigsäuren 31. 84. 94.  
 — Chlorwasserstoff 31. 94.  
 — Eisenchlorid 94.  
 — Lösungsfarben 29. 30. 67. 68.  
 — Ueberchlorsäure 60. 71.  
 Dizinnamylidenazetonchlorid, Additionsverbindungen 184. 185.  
 Dizinnamyliden-dipropenylketon, Brom 94.  
 Dizinnamyliden-zyklopentanon, Basizitätsmessung 82.  
 Dizyandiamidin, innere Komplexsalze 261.  
 Döbnersches Violett, Konstitutionsformel 186.  
 Doppelazetate 129. 130.  
 — bromide 215.  
 — chloride, Additionsverbindungen 117. 200. 209. 210. 215.  
 — formiate 129. 130.  
 — fluorida 203. 228.  
 — jodide, Additionsverbindungen 92. 107. 109. 215.  
 — maleinate 131.  
 — malonate 131. 132.  
 — oxalate 129—133. 247. 261.  
 — propionate 129. 130.  
 — rhodanide, Kohlenoxyd 215.  
 Doppelsalze anorg., Konstitution 10 ff.  
 — anorg.-org., Konstitution 119. 120.

Doppelsalze rein org., Konstitution 129 ff.  
 — Theorie 226 ff. 230.  
 Dulzit, Halogenwasserstoff 40.  
 — Metallhydroxyde 46.  
 — Metalloxyde 46.  
 — Natriummetaborat 49.  
 Durochinon, siehe Tetramethylchinon.  
 Durol, siehe Tetramethylbenzol.  
 Dypnonanil, Chlorwasserstoff 189.  
 — Halochromie 189.

## E.

Einlagerungsformeln der Kobaltlake 3 ff. 12.  
 Einlagerungsverbindungen 36. 37. 91. 108. 113. 117. 120. 167. 193. 200. 215. 222.  
 — Definition 12.  
 Eisen, Kohlenoxyd 217.  
 — Komplexsalze von Alizarin 237. 238;  
 — Aminosäuren 251. 253; — Azetylazeton 240; — Brenzkatechin 51. 236;  
 — Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin 256; — Dioximen von 1,2-Diketonen 257; — Gallussäure 250;  
 — Glykolsäure 248; — Nitroso-phenylhydroxylamin 256; — Salizylsäure 249.  
 — Koordinationszahl 51.  
 Eisenazetate, basische 135. 136.  
 Eisenchlorid, Antipyrin 114.  
 — Benzophenon 409.  
 — Benzoylchlorid 106. 408.  
 — Blausäure 193.  
 — Ditolylsulfoxyd 58.  
 — Karbylamine 219.  
 — als Katalysator 408.  
 — Ketone arom. 93. 94.  
 — Phenanthrenchinon 64. 100.  
 — Phenylxanthylumchlorid 181.  
 — Zimtsäure 117.  
 — Zimtsäureester 109.  
 Eisen(III)chlorwasserstoff, Benzanthron 95.  
 — Dibenzalazeton 35.  
 — Di-methylmerkapto-azobenzol 197.  
 — Dimethylthiochromon 165.  
 Eisendoppelformiate 129. 130.  
 Eisendoppeloxalate 130. 132. 133.  
 Eisen(II)halogenide, Aethylen 210.  
 Eisenmalonat, Kaliummalonat 131.  
 Eisenoxychlorid, Karbylamine 219.  
 Eisensalze, Aethyläther 52.  
 — Antipyrin 114.  
 — Harnstoff 115.  
 Eisen(II)zyannatrium, Kohlenoxyd 214.  
 Eisen(II)zyanwasserstoff 26.  
 — Aethylalkohol 31. 41.  
 — Furfurol 90.  
 — Oxalsäureester 107.



- Eisen(III) zyanwasserstoff 26.  
 — Furfurol 90.  
 Eiweißkörper, Molekulargröße und  
 Aussalzbarekeit 149.  
 — Theorie 319.  
 — Verhalten gegen Neutralsalze 153 ff.  
 — Zinkchlorid 154.  
 Emulsion 413.  
 Enterokinase 415.  
 Enzymatische Reaktionen  
 412 ff.  
 Erythrit, Bariumhydroxyd 46.  
 Essigsäure, Anilin 323.  
 — Chloral 90.  
 — Desoxycholsäure 124.  
 — Dimethylpyron 306.  
 — Doppelsalze 129.  
 — essigsäure Salze 126. 127.  
 — Halogenwasserstoff 116.  
 — Harnstoff 313.  
 — Ketone, Lösungsfarben 68. 79.  
 — Metall- und Metalloidhalogenide 116.  
 117.  
 — Methoxy-nitro-stilbenkarbonsäure 121.  
 — Methylenkarbonsäure 121.  
 — Nitro-dichlor-hydrozimtsäure 121.  
 — Phenylendiamin 323.  
 — Säureamide 313.  
 Essigsäurealkylester, Anilin  
 390.  
 — Antimonpentachlorid 111.  
 — Bromwasserstoff 107.  
 — Chloroform 312.  
 — Cholesterin 329.  
 — Fluoreszein, Schwefelsäure 312.  
 — Metallhalogenide 108.  
 — Tetra-bromphenyl-äthylen 312.  
 — Trichloressigsäure 107.  
 Essigsäureanhydrid, Doppeljod-  
 dide 107.  
 — karbonsäure Salze 107.  
 — Magnesiumbromid 107.  
 Essigsäure Salze, basische 134 bis  
 136.  
 — — Essigsäureanhydrid 107.  
 — — karbonsäure Salze 134.  
 — — Metallsalze anorganischer Säuren  
 118 bis 120.  
 — — Phenole 50.  
 — — saure 126. 127.  
 Essigsäures Kalium, Naphtazarin  
 100.  
 — Kupfer, Ammoniak 231.  
 Ester, siehe Säureester.  
 Eugenol, Chinin 335.  
 — karbonsäure Salze 50.  
 Eurhodin, Chlorwasserstoff 192.
- F.**
- Farben, Theorie 316 ff. 379. 381.  
 Farbendimorphismus bei Stil-  
 benen 157.
- Farblacke als innere Komplexsalze  
 233.  
 Fenchon, Naphtol 369.  
 Fettsäuren, Desoxycholsäure 124.  
 Fettsäure Salze, desoxycholsäure  
 Salze 125.  
 Fisetin, Schwefelsäure 98.  
 Flavonderivate, Salze und Säuren  
 64. 98.  
 Fluoren, Perchlorindon 302.  
 — Pikramid 362.  
 — Pikrinsäure 363.  
 — Pikrylchlorid 363.  
 — Trinitrobenzol 337. 339.  
 Fluorenon, Benzidin 289. 302.  
 — Halochromie 79.  
 — Naphtole 289. 302. 310.  
 — p-Phenylendiamin 289.  
 — Pikrinsäure 336.  
 — Salpetersäure 79. 94.  
 Fluorenonanil, Pikrinsäure 370.  
 — Säuren (Halochromie) 189.  
 Fluoreszein, Chinolin 372.  
 — Essigsäureester 312.  
 — Pyridin 372.  
 — Säuren 25. 103.  
 Fluorwasserstoff, Azetanilid 112.  
 — Azeton 31.  
 — Azobenzol 196.  
 — Oxalate (Tartrate), saure 118.  
 — Sulforate arom. 118.  
 Formaldehydazetale, siehe Me-  
 thylal, Äthylal.  
 Formamid, org. Säuren 313.  
 Formoxim, Metallsalze 262.  
 Friedel-Craftsche Synthese,  
 Reaktionsmechanismus 106. 407. ff.  
 d-Fruktose, Bleisalze 47.  
 — Erdalkalihalogeneide 47.  
 Fruktoseazetat, Benzol 377.  
 Fuchson, Schwefelsäure 29.  
 — Ueberchlorsäure 101.  
 — Zinntetrachlorid 29.  
 — Zinntetrahalogenide, Halogenwasser-  
 stoff 101.  
 Fuchson, Absorptionsspektren der  
 Molekülverbindungen 29. 101.  
 — Additionsverbindungen 101.  
 Fukoxanthin, Methylalkohol 327.  
 Fulgide, Halochromie 79. 105.  
 Fulvene, Halochromie 205.  
 — Schwefelsäure 17.  
 Fumarsäure, Aluminiumchlorid 117.  
 — Schwefelsäure 116.  
 Fumarsäureester, Zinntetrachlo-  
 rid 110.  
 — Lösungsfarben 287.  
 Furfuran, Nickelzyanid, Ammoniak  
 213.  
 Furfurol, Äther, Magnesiumbromid 55.  
 — Eisen(II und III) zyanwasserstoff 90.  
 — m-Nitranilin 305.  
 — Zinntetrachlorid 90.



## G.

- Galaktonsäureester, Kalziumchlorid 47.  
 Gallin, Ueberchlorsäure 103.  
 Gallensaure Salze, als Aktivatoren 415.  
 Gallussäure, innere Komplexsalze 250.  
 Geraniol, Metallsalze 42.  
 Gerben, Theorie 316 ff.  
 Germanium, Komplexsalze mit 1,3-Diketonen 241. 242.  
 Glaukophyllin, Aethyläther 56.  
 Glukonsaures Kadmium, Kadmiumbromid 119.  
 d-Glukose, Alkalihalogenide 47.  
 Glukoside, enzymatische Spaltung 415.  
 d-Glutaminsäure, Löslichkeitsänderung durch Neutralsalze 152. 153.  
 Glutarsäure, Schwefelsäure 116.  
 Glutarsäureäthylester, Zinn-tetrachlorid 109. 224.  
 Glykogen, Natriumhydroxyd 48.  
 Glykokoll, Aussalzung 148.  
 — Harnstoff 114. 313.  
 — Lanthanchlorid 138.  
 — Löslichkeitsbeeinflussung durch Neutralsalze 144. 145. 149. 150. 153.  
 — Metallkomplexsalze 247. 251—253.  
 — Molekulargewicht in Salzlösungen 146 ff.  
 — Neutralsalze 137. 140. 141.  
 — Säuren 142. 143.  
 — Trennung von Phenylalanin durch Aussalzung 149.  
 Glykokollanhydrid, Anthranilsäure 319.  
 — Metallhalogenide 141.  
 — Phenole 316.  
 — Salizylsäure 319.  
 Glykokollbetain, Neutralsalze 140. 141.  
 Glykokollkupfer 231. 251.  
 — Metallsalze 119. 141.  
 Glykol, Diphenyl-tetrahydropyroxim 329.  
 — Konchinin 329.  
 — Koordinationswert 44.  
 — Metallsalze 32. 36. 44.  
 Glykolaldehydazetale zyklische, Assoziationen 326.  
 — Kaliumpolyjodid 53.  
 Glykolsäure, Borkomplexsalze 249.  
 — Metallkomplexsalze 247. 248.  
 Glykolsaures Quecksilber, Quecksilberchlorid 119.  
 Glyoximinickel 258.  
 Glycerin, Borsäure 49.  
 — Erdalkalihydroxyde 45.  
 — Koordinationswert 45.  
 — Kupferverbindung 233. 234.  
 — Metallsalze 32. 33. 45. 46.

Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen.

- Glyzerinaldehydazetal, Borkomplexsalz 233.  
 Glycerin - monomethyläther 45.  
 Glycerinmononitrat, Kalziumnitrat 46.  
 Glyzylglyzin, Molekulargew. in Salzlösungen 146.  
 — Neutralsalze 138.  
 Gold(I)chlorid, Kohlenoxyd 216.  
 — Phosphorigsäureester (Ammoniak) 199.  
 — Thioharnstoff 167.  
 — Triäthylphosphin 199.  
 Gold(II)chlorid, Dibenzylsulfid 160.  
 Gold(III)chlorid, Azetonitril 194.  
 — Dimethylthiochromon 165.  
 — Thioäther 160.  
 Goldechlorwasserstoff, Dimethylchromon 32. 98.  
 — Dissoziation 16.  
 — Harnstoff 114.  
 — Kumin 111.  
 — Pyron 32. 96.  
 — Säureamide 112.  
 Gold(I)halogenide, Thioäther 159.  
 Goldhaltige Doppelsalze 129. 130.  
 Grignard'sche Reaktion, Reaktionsmechanismus 55.  
 Guajakol, Azeton 308.  
 — karbonsaure Salze 50.  
 — Pikrinsäure 365.  
 — Zineol 325.  
 Guanylformamidid, innere Komplexsalze 260.

## H.

- Hämin, Amylalkohol 327.  
 Hämochromogen 263. 373.  
 Hämoglobin 262. 373.  
 — Kohlenoxyd 213.  
 Halbverbindungen, Definition 382.  
 Halochromie, Gesetzmäßigkeiten 66 bis 85.  
 — Theorie 85 ff.  
 Halochromieerscheinungen der Azokörper 194 ff.  
 — — Diäthyläthylene 206 ff.  
 — — Imine 189 ff.  
 — — Imine, zyklischen 192.  
 — — Ketone, ungesättigten 78. 93.  
 — — Ketone, zyklischen 78. 95—104.  
 — — Kohlenwasserstoffe, arom. 205.  
 — — Nitrokörper 155 ff.  
 — — Triärylmethylumsalze 179. 180.  
 — — Xanthiumverbindungen 181.  
 Halogenide aliphatische, Aditionsverbindungen 170. 171.  
 — anorg. als Katalysatoren 406.  
 — org., Umsatz mit Silbersalzen 171. 391.  
 Halogenisierungen, Reaktionsmechanismus 188. 387.

Harnstoff, Chromhalogenide 105.  
 — Glykokoll 114. 313.  
 — Goldchlorwasserstoff 114.  
 — Metallsalze 115.  
 — Methylalkohol 313.  
 — org. Säuren 114. 313.  
 — Phenole 315.  
 — Siliziumfluorwasserstoff 114.  
 Hauptvalenzkraft, Begriffsbestimmung 7. 8. 15.  
 Heptan, Triphenylmethyl 378.  
 Heptylsäure, Desoxycholsäure 124.  
 Hexamethoxy-triphenylmethan, Halochromie 205.  
 Hexamethylbenzol, Chinone halogenisierte 281. 284. 285. 290. 291.  
 — Phenanthrenchinon 290.  
 — Pikrinsäure 342. 363.  
 — Trinitrobenzol 339. 342. 352.  
 Hexamethylentetramin, siehe Urotropin.  
 Hexamethylguanidiniumpikrat, arom. Trinitroverbindungen 345.  
 Hexamethylstilben, Tetrachlorphthalsäureanhydrid 300.  
 — Trinitrobenzol 339. 352.  
 Hexaminmetallsalze, Konstitution 3. 4. 8. 9.  
 Hexamylose, Jod 54.  
 — Natriumhydroxyd 48.  
 Hexanitroäthan, Naphtalin 339. 371.  
 Hippursäures Barium, benzoesäures Barium 134.  
 l-Histidin, Trennung von Leuzin durch Aussalzen 149.  
 Homosalizylid, Chloroform 374.  
 Hydrazin, Trinitrobenzol 369.  
 Hydrazine substituierte, Additionsverbindungen 187 ff.  
 Hydrazinkarbonsäure, Metallkomplexsalze 254.  
 Hydrierung katalytische, Reaktionsmechanismus 406.  
 Hydrochinon, Alkohole 328.  
 — Amine aliph. (Vorverbindungen) 398. 399.  
 — Amine arom. 333.  
 — Antipyrin 320.  
 — Benzophenon-N-methyläther 373.  
 — Chinolin 334.  
 — Chinonchloridiimin 298.  
 — Chinone 294. 295.  
 — Dimethylpyron 309.  
 — Glykokollanhydrid 316.  
 — Kampfer 308.  
 — karbonsäure Salze 50.  
 — Ketone arom. 308. 309. 399.  
 — Oxalsäure 324.  
 — Oxalsäureester 311. 312.  
 — Pyramidon 321.  
 — Säureamide 314. 315.  
 — Sukzinimid 314.  
 — Zimtaldehyd 304.  
 — Zineol 325.

Hydrochinondimethyläther, Halochromie 204.  
 — Trinitrobenzol 364.  
 Hydrochinon-monomethyläther, Chinon 294.  
 Hydrolyse von Zinntetrachlorid 394.  
 Hydroxyl, Ersatz durch Halogen (Reaktionsmechanismus) 392.  
 — Wirkung auf Halochromie 72.  
 Hydroxyloxamid, innere Komplexsalze 262.  
 Hypnal 321.

## I.

Imine, innere Komplexsalze 259 ff.  
 — offene, Additionsverbindungen 188 bis 191.  
 — zyklische, Additionsverbindungen 191. 192.  
 Indandion-dianil, Additionsverbindungen 189.  
 Inden, Polymerisation durch Halogenide 406.  
 Indol, Pikrinsäure 344. 370.  
 — Sarkosinanhydrid 319.  
 — Trinitrobenzol 369.  
 Induline 192.  
 Inulin, Natriumhydroxyd 48.  
 Iridium, Koordinationszahl 13.  
 Iridiumchlorid, Kohlenoxyd 214.  
 Iridiumdoppelhalogenide, Äthylen 209.  
 Iridiumdoppeloxyalate 132.  
 Iridiumsalze, Arsenverbindungen 202.  
 — komplexe, Konfiguration 14.  
 Isatin, Ueberchlorsäure 100.  
 Isatogen-chinhydrone 302.  
 Isochinolin, Pikrinsäuremethyläther 369.  
 Iso-kapronitril, Berylliumchlorid 194.  
 Isomerie bei Molekülverbindungen 61. 341 ff. 346 ff.  
 Isonitrile, siehe Karbylamine.  
 Isonitrosoketone, Komplexsalze 254 ff.  
 Isophthalsäureester, Zinntetrachlorid 110.  
 Isosafrol, Digitonin 330.  
 — Trinitrobenzol 364.  
 Isovaleriansäure, isovaleriansäure Salze 126. 127.  
 — Magnesiumjodid 117.

## J.

Jod, Amine 223.  
 — Einwirkung auf Silbersalze organischer Säuren 400.  
 — Polyamylosen 54.  
 — Triphenylmethylhalogenide 172.

Jodanilin, arom. Trinitroverbindungen 347.  
 Jodazetonitril, Silbernitrat 171. 391.  
 Jodfortan 115.  
 Jodmonochlorid, Additionsverbindungen 223.  
 Jodoform, Ammonium-, Arsonium-, Phosphonium-, Stibonium- und Sulfoniumsalze 375. 376.  
 — Chinolin 374.  
 — Schwefel 171.  
 — Strychnin 374.  
 — Triäthylamin 374.  
 — Urotropin 374.  
 Jodol, Zineol 325.  
 Jodstärke 54.  
 Jodstärkereaktion, Theorie 379.  
 Jodwasserstoff, Aether 31. 52.  
 — Alkohole 31. 40.  
 — Anile 189.  
 — Azetanilid, Jod 112.  
 — Azeton 31. 91.  
 — Betaine 143.  
 — Borneol 25. 31. 41.  
 — Kampfer 92.  
 — Kumarin, Jod 111.  
 — Pikolinsäure 143.  
 — Pyridone 99.  
 — Pyrone 31. 32.  
 — Sorbit 25.  
 — Zineol 31.  
 Jonenreihen 149 ff.

## K.

Kadechol 125.  
 Kadmiumchlorid, Anilo-anile 190.  
 — Azetamid 113.  
 — Lezithine 108.  
 Kadmiumdoppelsalze 119.  
 Kadmiumformiat, Bariumformiat 129.  
 Kadmiumhalogenide als Katalysatoren 411.  
 Kadmiumjodid, Natriumjodid, Essigsäureanhydrid 107.  
 — Thioäther 160.  
 — Zineol 56.  
 Kadmiumsalze, Arsenverbindungen 202.  
 Kadmiumsulfat, Thioharnstoff 169.  
 Kakodylchlorid, Metallsalze 201.  
 Kakodyloxyd, Additionsverbindungen 201.  
 Kalium, Chromon 86.  
 — Xanthon 86.  
 Kaliumäthylat, Äthylalkohol 42.  
 Kaliumazetat, Phenol 50.  
 Kaliumchlorid, Platin(IV)chlorid 226.  
 Kaliumfluorid, Diäthylzinnfluorid 228.  
 Kaliumhalogenide, Äthylsulfonsaures Kalium 120.

Kaliumhalogenide, Glykokollbetail 140.  
 — Sarkosin 138. 141.  
 Kaliumhydroxyd, Alkohole 42.  
 — Azeton 92.  
 — Trimethylbor 203.  
 — Zellulose 48.  
 Kaliumjodid, Quecksilberjodid, Kohlensäureester 109.  
 — Thioharnstoff 167.  
 — Zyanjodid 194.  
 Kaliumpolyjodid, Cholsäure 54.  
 — Kumarin 111.  
 — Oxalsäureester 108.  
 — Säureamide 113.  
 — Säureanhydride 106.  
 — Sarkosin 138.  
 — Stärke 54.  
 — Zyklaozetale 53. 54. 379.  
 Kaliumsalze, Saccharose 47.  
 — org. Säuren, saure 126. 127.  
 Kaliumtrichlorazetat saures, Ketone 91. 92.  
 Kalmonal 113.  
 Kalzium, Koordinationszahl 13. 14.  
 Kalziumazetat, Goldazetat 129.  
 Kalziumbromid, Urethan (Kalmonal) 113.  
 Kalziumbrommaleinat, Natriumbrommaleinat 131.  
 Kalziumchlorid, Alkohole 24. 25. 32. 42.  
 — Azetale 56.  
 — Azetamid 113.  
 — Azeton 32. 92.  
 — Benzaldehyd 90.  
 — Fettsäuren 117.  
 — Galaktonsäureester 47.  
 — Geraniol 42.  
 — Glykokollanhydrid 141.  
 — Glykokollkupfer 141.  
 — Kalziumsalze org. Säuren 118. 120.  
 — Säureester 108.  
 Kalziumdoppelsalze org. Säuren 134.  
 Kalziumhalogenide, Aminosäuren 137. 138. 140. 141.  
 — Brenzkatechin 50.  
 — d-Fruktose 47.  
 — Polypeptide 138. 139.  
 Kalziumhydroxyd, mehrwertige Alkohole 45. 46.  
 — Phenol 50.  
 — Saccharose 48.  
 Kalziumjodid, Harnstoff 115.  
 Kalziumnitrat, Geraniol 42.  
 — Glycerinmononitrat 46.  
 Kalziumoxyd, Saccharose 48.  
 Kalziumpropionat, Bariumpropionat 129. 130.  
 Kalziumsalze, Glycerin 46.  
 — komplexe, Konfiguration 14. 15.  
 — organischer Säuren, saure 127.

- Kalziumsulfat, Quarzit 46.  
 Kamphochol 125.  
 Kampfer, Additionsverbindungen 92.  
 — Apocholsäure 125.  
 — Brom 92. 389.  
 — Desoxycholsäure 125.  
 — Phenole 308.  
 — Säuren 25. 31. 92.  
 — Salizylsäure 308.  
 Kampfersäure, Antipyrin 321.  
 — Azeton 31.  
 Kaprinsäure, Desoxycholsäure 124.  
 Kapronsäure, Desoxycholsäure 124.  
 Kaprylsäure, Desoxycholsäure 124.  
 Karbazol, Pikrinsäure 335.  
 — Tetrachlorphtalsäureanhydrid 301.  
 — Trinitrobenzol 369.  
 — Trinitrotoluol 337. 369.  
 Karboniumvalenz 176. 178.  
 Karbonsäuren, Amine (arom.) und Phenole 323. 324.  
 — anorg. Säuren 116.  
 — anorg. Salze 117.  
 — assoziierte Säureformen 122.  
 — Desoxycholsäure 124.  
 — Doppelsalze 129.  
 — Ester 107.  
 — Karbonsäuren 121.  
 — Oxoniumsalze, Theorie 104. 105.  
 Karbonsäure Salze, anorg. Säuren 117.  
 — anorg. Salze 118—120.  
 — Karbonsäuren 125.  
 — Metalloxyde 134.  
 Karbonylrest, Absättigung (Theorie) 28 ff.  
 Karbylamine, Metallsalze 215. 217—219.  
 Karotin, Halochromie 205.  
 Karvestren, Halochromie 205.  
 Katalysen durch Halogenide 406.  
 — — Säuren 411.  
 Katalytische Reaktionen (Theorie) 405 ff.  
 Ketone, Additionsverbindungen (Theorie) 28 ff. 58. 59. 88. 282.  
 — anomale Säureverbindungen 31 ff., 34 ff. 61. 89.  
 — Basizitätsmessung 81.  
 — Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden 91.  
 — Friedel-Crafts'sche Synthese, Reaktionsmechanismus 407 ff.  
 — Karbonsäuren 306.  
 — Nitrierung 94. 396.  
 — Phenole 306—311.  
 Ketone aliphatische, Additionsverbindungen 91 ff.  
 — — Phenole 308.  
 — alizyklische, Additionsverbindungen 92 ff.  
 — — Phenole 308.  
 — ungesättigte, Absorptionsspektren 87. 29. 30. 69.  
 Ketone ungesättigte, Halogenwasserstoff, Isomerie 61.  
 — — Metallsalze 93 ff.  
 — — Pikrinsäure 341.  
 — — Zinntetrachlorid- und Ueberchlor-säureverbindungen 58 ff.  
 Ketonhalogenide 185.  
 — Additionsverbindungen 185.  
 Kernhalogenisierung arom. Verbindungen 388.  
 Kobalt, Kohlenoxyd 217.  
 — Koordinationszahl 13. 258.  
 — Komplexsalze von Aminosäuren 251 bis 253; — Azetylazeton 240. 241; — Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamin 256; — Dimethylglyoxim 258. 259; — Nitroso- $\beta$ -naphthol 254; — Oxyglyoxim 259; — Oxysäuren 248; — Salizylsäure 249. 250.  
 Kobaltchlorid, Aethylkarbylamin 219.  
 — Azetamid 113.  
 — Methylalkohol 43.  
 Kobaltdoppeloxyalate 130. 132. 261.  
 Kobaltiake, Konstitutionsformeln 2. 3. 4. 8. 13.  
 — mehrkernige 136.  
 Kobalt-Natriumjodid, Azeton 92.  
 — Essigsäureanhydrid 107.  
 Kobaltsalze, Di-(azetylazeton)-äthylendiimin 259.  
 — Glykol 32. 36. 44.  
 — komplexe, Konfiguration 14.  
 — Propylenglykol 36. 45.  
 Kobaltsulfat, Glycerin 45.  
 Kobalt(II)zyankalium, Kohlenoxyd 214.  
 Kobalt(III)zyanwasserstoff 26.  
 — Isoamyläther 52.  
 — Kampfer 92.  
 — Kumarin 111.  
 Koffein, Trichlorazetaldehyd 305.  
 Kohlenoxyd, Hämoglobin 213.  
 — Metalle 217.  
 — Metallsalze 213—216.  
 Kohlenoxydkalium 217.  
 Kohlen-säureester, Metallsalze 54. 108. 109.  
 — Zinntetrahalogenide 224.  
 Kohlenstoff, Koordinationszahl 13.  
 Kohlenstoffverbindungen, Konfiguration 14.  
 Kohlenwasserstoff-chinhydrone 18. 19. 80 ff. 290.  
 Kohlenwasserstoffe, Additionsverbindungen 211 ff.  
 — Chloroform 374.  
 — Halochromie 205 ff.  
 — rein org. Additionsverbindungen 376 ff.  
 — Wasser 17. 204.  
 — siehe auch Äthylenkohlenwasserstoffe.  
 Kolchizin, Chloroform 374.



Kombinationsformeln (von Kobaltischen) 4 ff.  
 Komplexisomerie bei Nitrophenolen 341 ff.  
 Komplexsalze innere, Eigenschaften 232.  
 — siehe auch Metallkomplexsalze und Metallloidkomplexsalze.  
 Komplexautomerismen bei Nitrokarbonsäuren 346 ff.  
 Kompral 322.  
 Konchinin, Alkohole 329.  
 — Benzol 377.  
 — Glykol 329.  
 Kondensationen, Reaktionsmechanismus 399. 407.  
 Konfiguration von Molekülverbindungen 14.  
 Koordinationsformeln von Ammoniumsalzen 11.  
 — Definition 70.  
 — von Doppelsalzen 9. 10 ff.  
 — von Metallammoniak 8. 9.  
 Koordinationszahl bei Choleinsäuren 124.  
 — Definition 12 ff.  
 — bei org. Molekülverbindungen 23. 124. 125.  
 — des Zinns 220 ff.  
 Koprotophyrin, Komplexsalze 263.  
 Korksäureester, Zinntetrachlorid 109.  
 Kresaurin, Säuren 101.  
 Kresol, Äthyläther 326.  
 — Alloxan 315.  
 — Anilin 332.  
 — Antipyrin 320.  
 — Azeton 308.  
 — Chinon 292.  
 — — Phenol 292.  
 — Dimethylpyron 309.  
 — Harnstoff 315.  
 — Kresolmagnesiumjodid 50.  
 — Oxalsäure 324. 400.  
 — Phenole 331. 332. 334.  
 — Pikrinsäure 337. 364.  
 — Pyridin 334.  
 — Sarkosinhydrat 316.  
 — Schwefelsäure 41.  
 — Sukzinimid 314.  
 — Trichloressigsäure 41. 324.  
 — Zineol 325.  
 Kristallstruktur org. Verbindungen 385.  
 Kristallviolett, Konstitutionsformeln 186.  
 Krotonsäure, Dimethylpyron 96.  
 — Schwefelsäure 116.  
 Kumarine, Additionsverbindungen 11.  
 Kumaron, Trinitrobenzol 364.  
 Kupfer, Benzoinoximverbindung 255. 256.

Kupfer, Glycerinverbindung 233. 234.  
 — Komplexsalze mit Aminosäuren 251. 252; — Azetylazeton 232. 233; — Biuret 261; — Brenzkatechin 236; — Dioximen von 1,2-Diketonen 257; — Dipyrromethenen 262; — Glykokoll 141. 231. 251; — Iminen, Amidinen 232. 260. 261; — Nitrosophenylhydroxylamin 256; — Oxyglyoxim 259; — Oxyssäuren 247; — Sukzinimid 261.  
 — Koordinationszahl 13. 168.  
 Kupfer-Alkalitartrate 248.  
 Kupfer(I)chlorid, Äthylen 209.  
 — Äzetylen 210.  
 — Azokörper aliphatische 195.  
 — Blausäure 193.  
 — Dimethylthiochromon 165.  
 — Kakodylchlorid 201.  
 — Thioazetamid 166.  
 — Zyan 194.  
 Kupfer(II)chlorid, Antipyrin 114.  
 — Äzetamid 113.  
 — Äzetonitril 194.  
 — Harnstoff 115.  
 — Lithiumchlorid, Ameisensäure 117.  
 — Thio glykoläther 160. 161.  
 Kupferchlorwasserstoff, Äzetanilid 112.  
 Kupferformiat, Bariumformiat 129.  
 Kupfer(I)halogenide, Äethylthio glykolsäure 159.  
 — Phosphorsäureester 199.  
 — Thioäther 159.  
 — Xanthogenamid 166.  
 Kupfer(I)jodid, Triäthylphosphin 199.  
 Kupfernitrat, Glykokollkupfer 119.  
 Kupferoxyd, Dulzit 46.  
 Kupferoxyd 256.  
 Kupfer(I)salze, Kohlenoxyd 216.  
 — Nitrile 193.  
 — Thioharnstoff 166. 168.  
 Kupfer(II)salze, Arsenverbindungen 202.  
 Kupfersulfat, Glykol 32. 44.  
 — Glycerin 45.  
 — Kohlenoxyd 216.  
 — Methylalkohol 43.  
 — Saccharose 47.  
 — Triäthylphosphinoxid 158.  
 Kupferzyanid, Karbylamine 219.

## L.

Lävoglukosan, Benzidin und Derivate 325.  
 Laktone, Additionsverbindungen 111.  
 Lanthanhalogenide, Aminosäuren 138.  
 Laurinsäure, Desoxycholsäure 124.  
 — laurinsaures Ammonium 126.  
 — Palmitinsäure 122.



Leuzin, Aussalzung 148—151.  
 — Chlorwasserstoff 142.  
 — Löslichkeitsänderung durch Neutral-  
 salze 151—153.  
 — Trennung von Aminosäuren durch  
 Anssalzen 149.  
 Leuzyl-glyzyl-glyzin als Akti-  
 vator 415.  
 Lecithine, Kadmiumchlorid 108.  
 Lipase 415.  
 Lithium, Koordinationszahl 13. 14.  
 Lithiumchlorid, Azetonitril 194.  
 — Cholesterin 42.  
 — Kupferchlorid, Ameisensäure 117.  
 Lithiumhalogenide, Alkohole 32.  
 42.  
 — Aminosäuren 137. 138. 141.  
 — Glykokollanhydrid 141.  
 — Polypeptide 138.  
 Lithiumhydroxyd, Zellulose 48.  
 Lithiummetaborat, Mannit (Sor-  
 bit) 49.  
 Lithiumsalze org. Säuren, saure  
 127.  
 Lösungen, Theorie 382.  
 Lokalisation der Restaffinität 15 ff.  
 Luteolin, Säuren 98.  
 Lutidon, Oxoniumsalze 99.  
 .  
 M.  
 Magnesium, Koordinationszahl 36. 55.  
 193.  
 Magnesiumalkoholatjodide,  
 Alkohole 43.  
 Magnesiumalkylhalogenide,  
 Aether 32. 33.  
 Magnesiumazetat, Goldazetat 129.  
 Magnesiumbromid, Aether, Fur-  
 furol (Malonsäureester, Aldehyde) 55.  
 — Essigsäureanhydrid 107.  
 — Harnstoff 115.  
 — Säurechloride 106.  
 Magnesiumhalogenide, Aether  
 54. 55.  
 — Aether, Pyridin 55.  
 — Alkohole 32. 33. 36. 43.  
 — Aminosäuren 137. 138..  
 — Azeton 32. 92.  
 — Azetonitril 193. 194.  
 — Benzaldehyd 32. 33. 90.  
 — Karbonsäuren 117.  
 — Säureamide 113.  
 — Säureester 108.  
 — Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe 211.  
 Magnesiumjodid, Aethylal 54.  
 — Orthoameisensäureester 54.  
 Magnesiumnitrat, Aethylalkohol  
 24. 43.  
 Magnesiumphenolatjodide,  
 Phenole 50.  
 Magnesiumsalze, Geraniol 42.  
 Magnussches Salz 163. 218.

Maleinsäureanhydrid, Chinon-  
 charakter 178.  
 — Lösungsfarben 288.  
 Maleinsäureester, Zinntetrachlo-  
 rid 110. 224.  
 Malonsäure, Doppelsalze 131. 132.  
 Malonsäureester, Aether, Magne-  
 siumbromid 55.  
 — Metallsalze 108. 109.  
 — Trichloressigsäure 107.  
 Maltose, enzymatische Hydrolyse 413.  
 Mandelsäure, Benzol 323.  
 Mandelsäure, Razemat der, Theo-  
 rie 123.  
 Mangan, Brenzkatechinkomplexsalz 236.  
 237.  
 — Koordinationszahl 238.  
 Mangan-azetylazetonat 240.  
 Mangandoppeloxyalate 130. 133.  
 Mangandoppelsalze org. Säuren  
 119.  
 Mannit, Borate 49.  
 — Erdalkalihydroxyde 46.  
 Mechanismus chemischer Reaktionen  
 (Theorie) 386.  
 Merichinoide Salze 274. 278. 298 ff.  
 Merkaptan, siehe Aethylmerkaptan.  
 Mesakonsäure, Schwefelsäure 116.  
 Mesitylen, siehe Trimethylbenzol.  
 Metallammoniaksalze, Konsti-  
 tutionsformeln 3. 5. 7 ff.  
 Metallhydroxyde, Säuren (Vor-  
 verbindungen) 392.  
 Metallkarbonyle 217.  
 Metallketyde, Theorie 86.  
 Metallkomplexsalze, innere 231  
 bis 264.  
 Metallloidkomplexsalze, innere  
 241.  
 Methan, Wasser 204.  
 Methoxyanthrachinone, Säuren  
 und Metallsalze 100. 243. 395.  
 Methoxy-azobenzol, Säuren 197.  
 Methoxybenzaldehyde, Lösungs-  
 farben 69.  
 — Zinntetrachlorid 59. 69.  
 Methoxybenzophenone, Lö-  
 sungsfarben 69.  
 Methoxychalkon, siehe Anisalaze-  
 tophenon.  
 Methoxychalkone, Basizitätsmes-  
 sung 83.  
 — Halochromie 76.  
 — Sulfurierung 397.  
 Methoxyketone, Lösungsfarben 69  
 bis 71.  
 — Ueberchlorsäure (Farbe der Lösungen)  
 71.  
 Methoxyl, Wirkung auf Halochromie  
 69.  
 Methoxy-nitro-stilbene, Far-  
 bendimorphismus 157.  
 — Halochromie 156. 157.

- Methoxy-nitro-stilbenkarbonsäure, Essigsäure (Dichloressigsäure) 121.  
 Methoxynitrostyrol, Halochromie 156.  
 Methoxy-nitro-zyanstilben, Halochromie 156. 157; Zinntetrachlorid 157.  
 Methoxy-xanthon, Bromwasserstoff 98.  
 Methoxyzinnamyliden-anisalazeton, Ueberchlorsäure (Lösungsfarbe) 71.  
 Methoxyzinnamyliden-benzalazeton, Ueberchlorsäure (Lösungsfarbe) 71.  
 Methyläther, Borfluorid 56.  
 — Brom 53.  
 — Halogenwasserstoff 20. 25. 31. 51. 52.  
 Methyl-äthyläther, Halogenwasserstoff 52.  
 Methyl-äthyl-äthylen (unsymm.), Zinkchlorid 210.  
 Methyl-äthylketon, Tetra-(bromphenyl)-äthylen 311.  
 Methylal, Kalziumchlorid 56.  
 Methylalkohol, Alkalihydroxyde 42.  
 — Aluminiumchlorid 43. 393.  
 — Antimonpentachlorid 43.  
 — Diphenylkarbazid 329.  
 — Fukoxanthin 327.  
 — Halogenwasserstoff 40.  
 — Harnstoff 313.  
 — Konchinin 329.  
 — Kupfersulfat 43.  
 — Metallhalogenide 32. 33. 36. 42. 43.  
 — Natriummethylat 42.  
 — Tetrahydropapaverin 329.  
 — Zinntetrachlorid 37. 43. 395.  
 Methylamin, Triphenylbor 203.  
 Methylammoniumbromid, Thioharnstoff 167.  
 Methyl-benzylketon, Digitonin 330.  
 Methylchlorid, Wasser 171. 204.  
 Methylglyoximnickel 258.  
 Methylharnstoff, Benzylchlorid 316.  
 — Phenol 315.  
 Methylendkarbonsäure, Essigsäure 121.  
 Methylindol ( $\alpha$ ), arom. Trinitroverbindungen 344. 350. 351.  
 Methylindol ( $\beta$ ), siehe Skatol.  
 Methyljodid, Dimethylaminoazobenzol 197. 198.  
 — Nitroformsilber 171. 391. 400.  
 — Silbercyanid 391. 400.  
 — Tetramethylthioharnstoff 167.  
 Methylkarbylamin, Bildungsweise 391.  
 — Platinhalogenide 218.  
 — Silbercyanid 219.  
 Methylkumarine, Additionsverbindungen 111.  
 Methyl-naphtylketon, Trinitrobenzol 310. 371.  
 Methylphenylendiamin, Chiondiimoniumsalz 299.  
 Methyl-phenylpyrazolon, Phenole 320.  
 — Trinitrobenzol 369.  
 Methylphenyläther, Aluminiumbromid 56.  
 Methylpikolinsäure, Jodwasserstoff 143.  
 Methylstannonsäure 227.  
 Methylthioharnstoff, Platin(II)-chlorid 168.  
 Methylzinnchlorid, Zimtsäureester 225.  
 Methylzinnhalogenide, Choliniumhalogenide 225. 228—230.  
 — Pyridin 220—223.  
 — Pyridiniumhalogenide 225. 228—230.  
 Methylzyklohexan Triphenylmethyl 378.  
 Michlers Keton, siehe Tetramethyldiaminobenzophenon.  
 Migränin 320.  
 Milchsäure, innere Metallkomplexsalze 247. 248.  
 Milchsäureäthylester, Kalziumchlorid 108.  
 Milchsäures Kalzium, ameisen-saures Kalzium, Kalziumchlorid 118.  
 — Kalziumchlorid 118.  
 — Milchsäure 127.  
 Milchzucker, enzymatische Hydrolyse 413.  
 Molekülverbindungen, allgemeine Theorie 1 ff.  
 — Konfiguration 14.  
 — als Zwischenstufe bei chemischen Reaktionen 387 ff.  
 Molekülverbindungen anorg., Koordinationsformeln 6 ff.  
 — — valenzchemische Formulierung 1 ff.  
 — org., allgemeine Eigenschaften 272.  
 — — Darstellungsmethoden 270 ff.  
 — — Nachweis flüssiger 268 ff.  
 — — Nachweis kristallisierter 265 ff.  
 — — Systematik 273 ff.  
 — — Theorie 15 ff.  
 Molybdän, Brenzkatechinkomplexsalze 239.  
 — Kohlenoxyd 217.  
 — Koordinationszahl 13.  
 — Salizylsäure-komplexsalze 250.  
 Monochlorhydrin 45.  
 Monokarbonsäuren, siehe Karbonsäuren.  
 Monomethylin 45.  
 Mononitrokörper, Additionsverbindungen 358.  
 Montansäure, Desoxycholsäure 124.

Morin, Säuren 98.  
 Myristinsäure, Desoxycholsäure 124.  
 Myrizetin, Bromwasserstoff 98.

## N.

Naphtalin, Desoxycholsäure 125.  
 — Dinitrobenzol 336. 349. 359.  
 — Dinitrooxybenzoesäure 359.  
 — Dinitrothiophen 359.  
 — Hexanitroäthan 339. 371.  
 — Pikramid 353. 362.  
 — Pikrinsäure 353. 354. 363.  
 — Pikrylchlorid 350. 355. 363.  
 — Tetrachlor(brom)phthalsäureanhydrid 288. 300. 301.  
 — Tetranitro-diphenyllessigsäureäthylester 371.  
 — Trinitrobenzol 336. 339. 340. 349. 350. 353—355. 361.  
 Naphtazarin, Borazetat-komplexsalz 246.  
 — Kaliumazetat 100.  
 — Zinn-komplexverbindungen 247.  
 Naphtochinon 277.  
 — Antimonpentachlorid 100.  
 — Hydrochinon 295.  
 — Lösungsfarben 283. 286.  
 — Naphtole 293. 295.  
 — Zinntetrachlorid 100.  
 $\alpha$ -Naphtoesäure und -ester, Trinitrobenzol 371.  
 Naphtol, Akridin 334. 335.  
 — Aminoketone 306. 307.  
 — Aminophenole 334.  
 — Antipyrin 320.  
 — Azetamid 314.  
 — Azetophenon 309.  
 — Benzhydrol 327.  
 — Benzophenon 310.  
 — Chinone 292. 293.  
 — Dianisalazeton 289. 302.  
 — Dibenzalazeton 289. 301.  
 — Digitonin 330.  
 — Dimethylpyron 309.  
 — Fenchon 309.  
 — Fluorenon 289. 302.  
 — Halochromie 205.  
 — Hydrochinon 309.  
 — Naphtylamin 332.  
 — Oxalsäure 324. 400.  
 — Perchlorindon 290. 302.  
 — Phenylendiamin 332.  
 — Pikrinsäure 342. 354. 365.  
 — Sarkosinanhydrid 316.  
 — Sukzinimid 314.  
 — Tetrachlorphthalsäureanhydrid 288. 301.  
 — Tetramethyldiaminobenzophenon 21.  
 — Tetranitronaphtalin 371.  
 — Trimethylkarbinol 328.  
 — Trinitrobenzol 340. 342. 354. 364.  
 — Trinitronaphtalin 364.  
 — Trinitrotoluol 364.

Naphtol, Zineol 325.  
 Naphtoläther, Perchlorindon 290. 302.  
 — Tetrachlor(brom)phthalsäureanhydrid 301.  
 — Trinitrobenzol 340. 354. 364.  
 Naphtonitril, Berylliumchlorid 194.  
 — Trinitrobenzol 370.  
 Naphtophenazin, Dihydronaphtophenazin 300.  
 Naphtylamin, Bernsteinsäure 323.  
 — Chinon 296.  
 — Dinitrokörper arom. 336. 349. 352. 360.  
 — Nitrophenole 332. 358. 361.  
 — Nitroso-dimethylanilin 373.  
 — Phenole 332—334.  
 — Pikramid 351. 367.  
 — Pikrinsäure 343.  
 — Pikrinsäuremethyläther 343. 351. 367.  
 — Pikrylchlorid 350. 355. 367.  
 — Salizylsäure 324.  
 — Sarkosinanhydrid 318.  
 — Trimethylkarbinol 329.  
 — Trinitrobenzol 340. 343. 349—356. 366.  
 — Triphenylkarbinol 329.  
 Natriumalkoholate, Alkohole 42.  
 — Borsäureester 203.  
 Natriumazetat, Bleiazetat 129.  
 Natriumformiat, Eisen(vanadin)formiat 129.  
 Natriumhalogenide, Aminosäuren 137. 138.  
 — Glukose 47.  
 — Saccharose 47.  
 — Säureamide 113.  
 Natriumhaltige Doppeljodide, Azeton 92.  
 — — Essigsäureanhydrid 107.  
 — — Kohlensäuremethylester 109.  
 Natriumhydroxyd, Alkohole 42.  
 — Glykogen 48.  
 — Inulin 48.  
 — Polyamylosen 48.  
 — Zellulose 48.  
 Natriumjodid, alkylsulfonsaures Natrium 120.  
 — Azeton 92.  
 — Essigsäure 116.  
 Natriummetaborat, Mannit (Dulzit) 49.  
 Natriumphenolat, Chinon 291.  
 Natriumsalze, Harnstoff 115.  
 — organischer Säuren, Brenzkatechin 50.  
 — — saure 126. 127.  
 Nebenvalenzkraft, Begriffsbestimmung 8.  
 — Wirkungsweise 15.  
 — des Zinns, wechselnde Affinität 223.  
 Nickel, Benzil-dioximsalz 257.  
 — Kohlenoxyd 217.  
 — Komplexsalze mit Aminosäuren 251; — Brenzkatechin 236; — Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamin 256; — Dityrandiamidin 261; — Glyoxim 258. 259; — Iminen, Amidinen 260. 261; —

Oxalendiamidoxim 258; — Oxyssäuren 248; — Protokatechusäure 236; — Salizylsäure 249. 250.  
 — vierwertige 258.  
 Nickelchlorid, Azetamid 113.  
 Nickel-Kaliumdoppelpyranid, Kohlenoxyd 216.  
 Nickelrhodanid, Dithioglykol-alkyläther 160. 161.  
 Nickelsulfat, Glykol 36. 44.  
 — Glyzerin 32. 45.  
 Nickelpyranid, Benzol (Anilin, Phenol), Ammoniak 213.  
 — Thiophen (Furfuran), Ammoniak 213.  
 Nikotinhydrobromid, Azetylen-tetrabromid 376.  
 Nitranilin, Chinon und halogenisierte Chinone 296.  
 — Furfural 305.  
 — Trinitrobenzol 365.  
 Nitrierung, Reaktionsmechanismus 94. 396.  
 Nitrile, Additionsverbindungen 192 ff.  
 Nitroanisole, Halochromie 155.  
 Nitrobenzaldehyd, Benzol 303. 377. 399.  
 — Chinin 305.  
 Nitrobenzalphenylhydrazon, Pikrinsäure 370.  
 Nitrobenzoesäure, Antipyrin 321.  
 Nitrobenzoesäure Salze, saure 126. 127.  
 Nitrobenzoesäures Strontium, benzoesaures Strontium 134.  
 Nitrobenzol, Aluminiumhalogenide 155.  
 — Berylliumchlorid 155.  
 — Diphenylanthron 358.  
 — Lösungsfarben 156. 384.  
 — Schwefelsäure 155.  
 Nitrobenzophenon, Bildungsweise 397.  
 Nitrobenzokatechin, Borverbindung, aktive 249.  
 Nitrobrombenzol, Aluminiumbromid 155.  
 Nitro-diamino-triphenylmethan, Toluol 358.  
 Nitro-dichlor-dihydrozimtsäure, Fettsäuren 121.  
 Nitrodinitrosophenol, Toluidin 337.  
 Nitroessigester, Silbersalz, Einwirkung von Jodalkylen 391.  
 Nitroformsilber, Methyljodid 171. 391. 400.  
 Nitrohydrochinon, Chinon 294.  
 Nitrokarbonsäuren, Komplextautomerie 346 ff.  
 Nitroketone, Halochromie 76. 77.  
 Nitrokörper, Additionsverbindungen 348 ff.  
 — — Schmelzpunktsregelmäßigkeiten 356 ff.  
 — — Theorie 336 ff.  
 — — Uebersicht 155. 157. 358.

Nitrokörper ungesättigte, Halochromie 156 ff.  
 Nitronaphthalin, Trinitrobenzol 370.  
 Nitrophenol, m-Aminophenol 334.  
 — Anilin 332.  
 — Antipyrin 320.  
 — Chinon 292.  
 — Kresol 332.  
 — Naphtylamin 332. 358.  
 — Phenylendiamin 333. 358.  
 — Säureamide 314. 315.  
 — Sukzinimid 314.  
 — Trimethyl(phenyl)karbinol 328.  
 — Zimtaldehyd 304. 305.  
 Nitrophenole, Komplexisomerie 341 ff.  
 Nitrophenyl-methylsulfid, Halochromie 155.  
 Nitrosodimethylanilin, Benzamid 316.  
 — Phenole, Amine 372. 373.  
 Nitrosoguanidin, Palladium-komplexsalz 256. 257.  
 Nitroso- $\beta$ -naphtol, Kobalt-komplexsalz 254.  
 Nitrosophenylhydroxylamin, innere Komplexsalze 256.  
 Nitrostilbene, Halochromie 156. 157.  
 o-Nitrostyrol, Halochromie 156.  
 Nitrotoluol, Aluminiumchlorid 155.  
 Nitrotriphenylmethan, Bildungsweise 399.

## O.

Oberflächenspannung, Messung zum Nachweis flüssiger Molekülverbindungen 270.  
 Oelsäure, Aluminiumchlorid 117.  
 — Cholesterin 329.  
 Oelsäure Alkalisalze als Aktivatoren 415.  
 Oktan, Triphenylmethyl 378.  
 Oktandikarbonsäure, Zinntetrachlorid 109.  
 Oktylalkohol, Digitonin 330.  
 Orthoameisensäureäthylester, Magnesiumjodid 54.  
 Orzin, Bromwasserstoff 41.  
 Orzinphthalin, Säuren 25.  
 Osmium, Salizylsäurekomplexsalz 249. 250.  
 Osmiumchlorid, Kohlenoxyd 214.  
 — Thioharnstoff 169.  
 Osmiumsalze, Arsenverbindungen 202.  
 Oxalatosalze 130 ff.  
 Oxalendiamidoximnickel 258.  
 Oxalsäure, Anilin 126.  
 — Antimonpentachlorid 117.  
 — Cholesterin 329.  
 — Dimethylpyron 25.  
 — Doppelsalze 130—133. 247.  
 — Harnstoff 114. 313.  
 — Phenole 324. 400.  
 — Pyron 32. 96.



Oxalsäure, Tetrahydronaphtol 324.  
 — Zimtaldehyd 90.  
 Oxalsäure-brenzkatechinester, Oxoniumsalze 111. 112.  
 Oxalsäure-dialkylester, o-Aminobenzamid 312. 316.  
 — Antimonpentachlorid 111.  
 — Eisen(II)zyanwasserstoff 107.  
 — Jod, Jodkalium 108.  
 — Phenole 311. 312.  
 — Zinntetrachlorid 109.  
 Oxalsäureveresterung, Reaktionsmechanismus 324. 400.  
 Oxalsäure Salze, Fluorwasserstoff 118.  
 — — Metallsalze 118—120.  
 Oxalsäures Silber, Thioharnstoff 167.  
 Oxalhydrazid, innere Komplexsalze 262.  
 Oxalylhydroxamsäure, innere Komplexsalze 262.  
 Oxamid, innere Komplexsalze 262.  
 Oxaminsäure, innere Komplexsalze 262.  
 Oxime, innere Komplexsalze 254 ff.  
 Oximidoketone zyklische, Chromotropie der Salze 255.  
 Oxoniumsalze, koordinative Formulierung (Hantzsch) 27. 30. 39.  
 — — (Werner) 27. 33—38.  
 — Theorie 24—40.  
 — valenzmäßige Formulierung 24—26. 30 bis 33.  
 Oxaldehyde, innere Komplexverbindungen 240 ff.  
 Oxamidine, innere Komplexsalze 232. 260.  
 Oxamidoxime, innere Komplexsalze 260.  
 Oxy-amino-benzoesäuremethylester, Antipyrin 321.  
 Oxyanthrachinone, Borazetat-komplexsalze 245. 246.  
 — Pyridin 244. 334.  
 — Zinnverbindungen 243. 244. 247.  
 — siehe auch Alizarin, Chinizarin.  
 Oxy-azetanilid, Fluorwasserstoff 112.  
 Oxy-azetophenone, Lösungsfarben 72. 80.  
 Oxy-azobenzol, Chlorwasserstoff 196.  
 — Phenylalanin 317.  
 — Sarkosin 317.  
 — Sarkosinanhydrid 317. 318.  
 Oxybenzaldehyd, Lösungsfarben 72.  
 — Phenole 304. 305.  
 — Pikrinsäure 305.  
 — Trichloressigsäure 304.  
 — Zinntetrachlorid 72.  
 m-Oxybenzaldehyd-methyläther, Zinntetrachlorid 59.  
 Oxybenzoesäure, Antipyrin 114. 321.

Oxybenzoesäure, Benzamid 313.  
 — Pyridin 126.  
 Oxybenzophenon, Lösungsfarben 72.  
 — Zinnlack 243.  
 Oxychinoline, Trinitrobenzol 364.  
 Oxyflavone, Oxoniumsalze 98.  
 Oxyglyoxim, innere Komplexsalze 259.  
 Oxyguanidin, innere Komplexsalze 260.  
 Oxyketone, innere Komplexsalze 240 f. 242 ff.  
 — Zinnlack 242 ff. 395.  
 — Zinntetrachlorid (Vorverbindung) 394. 400.  
 Oxypropionsaures Kalzium, akrylsaures Kalzium 134.  
 Oxy säuren, innere Komplexsalze 246 bis 250.  
 Oxyxanthon, Lösungsfarben 72.  
 — Zinntetrachlorid 98.  
 Oxyzimtsäuren, Lösungsfarben 72.  
 α-Oxyzyklopentankarbonsäure, innere Borkomplexverbindung 249.

## P.

Päonol, Zirkoniumchlorid 396.  
 Palladium, Nitrosoguanidinsalz 256. 257.  
 — Komplexsalze mit Dioximen von 1,2-Diketonen 257.  
 Palladiumchlorid, Kohlenoxyd 213. 215.  
 — Triäthylarsin 201.  
 — Triäthylphosphin 199.  
 — Triäthylantimon 203.  
 Palladiumhalogenide, Selenide org. 170.  
 — Thioäther 160.  
 Palladiumsalze, Thioharnstoff 169.  
 Palmitinsäure, Cholesterin 329.  
 — Desoxycholsäure 124.  
 — Laurinsäure 122.  
 — palmitinsäure Alkalisalze 126.  
 — Stearin 107.  
 — Stearinsäure 122.  
 Parafuchsin, Konstitutionsformel 186.  
 Pelargonsäure, Desoxycholsäure 124.  
 Pentachloräthan, Äthyläther 326.  
 Pentadezylsäure, Desoxycholsäure 124.  
 Pentamethylen-bis[α-iminoisobuttersäure], Kupferkomplexsalz 251. 252.  
 Pentamethylentetrazol, Quecksilberchlorid 196.  
 Pentaminmetallsalze, Konstitution 2. 3. 5. 8. 9.  
 Perchlorindon, Azenaphten 18. 290. 302.  
 — Fluoren 19. 302.



- Perchlorindon, Naphtole und Naphtoläther 290. 302. 310.  
 — Skatol 302.  
 — Tetramethylbenzol 302.  
 Perylen, Halochromie 205.  
 Phenanthren, Dinitrooxybenzoesäure 359.  
 — Pikramid 263.  
 — Pikrinsäure 342. 353. 363.  
 — Pikrylchlorid 363.  
 — Styphnin 363.  
 — Tetrachlorphtalsäureanhydrid 301.  
 — Trinitrobenzol 339. 342. 353. 361.  
 Phenanthrenchinon, Hexamethylbenzol 290.  
 — Metallsalze 64. 100.  
 — Naphtol 293.  
 — Phenanthrenhydrochinon 296.  
 — Säuren 64. 100.  
 — Ueberchloresäure 31. 100.  
 — Zinntetrachlorid, Wasser 85.  
 Phenazin, Additionsverbindungen 192.  
 — Dihydrophenazin 300.  
 Phenazyl-äthylmalonsäure, Chloroform 374.  
 Phenoquinon 275 ff. 282.  
 Phenol, Äthyläther 326.  
 — Akridin 334.  
 — Aminophenol 334.  
 — Amine 332.  
 — Antipyrin 320.  
 — Azeton 269. 308. 399.  
 — Benzhydrol 327.  
 — Benzophenon 310.  
 — Chinin (Cinchonidin) 335.  
 — Chinolin 334.  
 — Chinone 292.  
 — Cholsäure 324.  
 — Diazoniumsalze 335.  
 — Dimethylpyron 309.  
 — Essigsäures Kalium 50.  
 — Harnstoff und Derivate 315.  
 — Kalium(natrium)phenolat 50.  
 — Kalziumhydroxyd 50.  
 — Kampfer 308.  
 — Kresol 331.  
 — Nickelcyanid, Ammoniak 213.  
 — Nitroso-dimethylanilin 372.  
 — Oxalsäure 324. 400.  
 — Oxalsäureester 311.  
 — p-Oxybenzaldehyd 304. 305.  
 — Pikrinsäure 364.  
 — Pyridin 334.  
 — Säureamide 314.  
 — Schwefelsäure 41.  
 — Sukzinimid 314.  
 — Trichloressigsäure 41. 324.  
 — Trimethylkarbinol 328.  
 — Urotropin 332.  
 — Zineol 325.  
 — Zirkoniumchlorid 396.  
 — Zyklohexanon 309. 399.  
 Phenoläther, Chinone 290. 291.  
 — Verhalten gegen Azeton 308.  
 — Verhalten gegen Chloroform 331.  
 Phenole, Additionsverbindungen, Theorie, 24 ff. 38 ff.  
 — Additionszentren 21. 22. 304. 306 ff.  
 — Amine 331 ff.  
 — Chinone 291 ff.  
 — Chinonimine 297 ff.  
 — Diazoniumsalze 335.  
 — Digitonin 330.  
 — Karbonsäuren 324.  
 — karbonsaure Salze 50.  
 — Ketone 308—310.  
 — Magnesiumphenolatjodide 50.  
 — mehrwertige, innere Komplexverbindungen 234 ff.  
 — Metallsalze und Metallhydroxyde 50.  
 — Phenolate 50. 51.  
 — Säureamide 314. 315.  
 — Säureester 311. 312.  
 — Verbindungen untereinander 331.  
 — Verhalten gegen Chloroform 330.  
 Phenolnatrium, Chinon 291.  
 Phenolphthalein und Derivate, Säuren und Metallsalze 102. 103.  
 Phenolsulfonsaures Ammonium, Fluorwasserstoff 118.  
 Pheno-naphto-xanthon, Bromwasserstoff 98.  
 Phenopyrin 321.  
 Phenyläther, Aluminiumbromid 56.  
 Phenyläthylkarbinol, Digitonin 330.  
 Phenylakridin, Benzol 377.  
 — Chloroform 374.  
 Phenylalanin, Aussalzung 148. 149. 153.  
 — Chlorwasserstoff 142.  
 — Oxyazobenzol 317.  
 — Pikrinsäure 143.  
 — Trennung von Glykokoll durch Aus-salzen 149.  
 Phenylazetonitril, siehe Benzylcyanid.  
 Phenyl-biphenyl-ke-ton, Aluminiumchlorid 408.  
 Phenylchinon, Phenylhydrochinon 294.  
 Phenyl-dimethylarsin, Metallsalze 202.  
 Phenylendiamin, Aminophenol 334.  
 — Chinondiimoniumsalze 299.  
 — Chinone 296. 297.  
 — Fluorenon 289. 302.  
 — Karbonsäuren 323. 324.  
 — Nitrophenol 333. 358.  
 — Phenole 332. 333.  
 — Sarkosinanhydrid 318.  
 — Trinitrobenzol 355. 366.  
 — Trinitrotoluol 366.  
 — Triphenylmethan 376.  
 Phenylessigsäure, Antimonpentachlorid 117.

- Phenylelessigsäure, Dimethylpyron 306.  
 — Schwefelsäure 116.  
 Phenylelessigsäureanhydrid, Kaliumpolyjodid 106.  
 Phenylelessigsäurenitril, siehe Benzylcyanid.  
 Phenylhydrazin, Phenylpyrazolidon, 373.  
 — Phlorogluzin 333.  
 — Triphenylkarbinol 329.  
 Phenylindol, Trinitrotoluol 337.  
 Phenylisatogenkarbonsäure, Propionsäure 121.  
 Phenylisozyanat, Benzophenon-N-methyläther 373.  
 Phenylkarbamin, Metallsalze 218, 219.  
 Phenylmethylpyrazolon, Trinitrobenzol 369.  
 Phenylnaphtylamin, Trinitrobenzol 355, 367.  
 Phenyl-naphtyl-ke-ton, Trinitrobenzol 310, 371.  
 Phenyl-phenazoniumsalze 192.  
 Phenylpropionsäureester, Stickstoffdioxid 389.  
 Phenylpropionsäureester, Zinntetrachlorid 109.  
 Phenylpyrazolidon, Phenylhydrazin 373.  
 Phenylsulfaminsäuren 397.  
 Phenylthiochinone, Bildungsweise 398.  
 Phlorogluzin, Alloxan 315.  
 — Antipyrin 320.  
 — Bromwasserstoff 41.  
 — karbonsaure Salze 50.  
 — Phenylhydrazin 333.  
 Phoron, Bromwasserstoff 92.  
 — Halochromie 67.  
 — Zinntetrachlorid 92.  
 Phosgen, Aluminiumchlorid 106.  
 Phosphoniumsalze, Jodoform 376.  
 Phosphorigsäurealkylester, Platinchlorid (Kohlenoxyd) 201, 215.  
 Phosphormolybdänsäure 26.  
 Phosphorpentachlorid, arom. Amine 187, 188.  
 — Ketonhalogenide 185.  
 Phosphorpentasulfid, Säureamide (Vorverbindungen) 393.  
 Phosphorsäure, Azetophenon 62, 95.  
 — Benzaldehyd 90.  
 — p-Bromphenol 41.  
 — Kampfer 92.  
 — Mono- und Diazetylbenzol 62, 95.  
 — Mono- und Diazetylmesitylen 62.  
 Phosphortribromid,  $\alpha$ -Chlorpropylenoxyd 56.  
 Phosphortrichlorid, Platin(II)-chlorid, Phosphorigsäureester 201.  
 Phosphorverbindungen, siehe auch Triäthylphosphin.  
 Phtalaldehyd, Lösungsfarbe 287.  
 Phtalide, Additionsverbindungen 101 ff.  
 Phtalsäure, Schwefelsäure 116.  
 Phtalsäureanhydrid, Antimonpentachlorid 107.  
 — Farbreaktionen 288.  
 — Kaliumpolyjodid 106.  
 Phtalsäureester, Zinntetrachlorid 110.  
 Phtalylehlorid (symm. u. unsymm.) Lösungsfarben 287.  
 $\alpha$ -Pikolin, Pikrinsäuremethyläther 369.  
 $\alpha$ -Pikolinhydrobromid, Azetylen-tetrabromid 376.  
 $\alpha$ -Pikolinsäure, Jodwasserstoff 143.  
 — Eisen- und Kobaltsalz 253, 254.  
 Pikolinsäurebetain, Halogenwasserstoff 143.  
 Pikramid, Additionsverbindungen, Schmelzpunkte 356.  
 — Anilin 367.  
 — Kohlenwasserstoffe 336, 353, 362.  
 Pikramid,  $\alpha$ -Methylindol 344, 351.  
 — Naphtylamin 351, 367.  
 — Tetramethyldiaminodiphenylmethan 343, 351.  
 — Toluidin 367.  
 Pikrinsäure, Additionsverbindungen, Komplexisomerie 341 ff.  
 — — Schmelzpunkte 357.  
 — Aldehyde 304, 305, 371.  
 — Alkohole 327, 370.  
 — Anilin und Derivate 347.  
 — arom. Ketone, ungesättigte 341.  
 — Azetamid 112.  
 — Dihydrochinolin 344.  
 — Diphenylamin und Derivate 370.  
 — Diphenylenoxyd 336, 342, 365.  
 — Fluorenonanil 370.  
 — Hexamethylguanidiniumpikrat 345.  
 — Hydrazone 344, 370.  
 — Indol und Derivate 344, 370.  
 — Karbazol 335.  
 — Ketone 310, 370, 371.  
 — Kohlenwasserstoffe 337, 342, 353, 363.  
 — — halogenisierte 363.  
 — Naphtol 342, 354.  
 — Naphtylamin und Derivate 343, 347, 370.  
 — Phenole und Phenoläther 337, 354, 364, 365.  
 — Phenylalanin 143.  
 — Tetramethyldiaminodiphenylmethan 343.  
 — Trimethylkumarin und sonstige Laktone 111, 112.  
 — Xylenol 337.  
 — Zimtsäure 324.  
 Pikrinsäuremethyläther, Aethylnaphtylamin 367.  
 — heterozyklische Basen 369.  
 — Naphtylamin 343, 351, 367.  
 — Reaktion mit Piperidin 392.

- Pikrylchlorid**, Additionsverbindungen, Schmelzpunkte 356.  
 — **Diphenylamin** 367.  
 — **Einwirkung von Aminen** 392.  
 — **Kohlenwasserstoffe** 362. 363.  
 — **Methylindol** 344. 350.  
 — **Naphtalin** 350. 355.  
 — **Naphtylamin** 350. 355. 367.  
 — **Tetramethyldiaminodiphenylmethan** 368.  
 — **Triphenylmethan** 337.  
 — **Xylidin**, Vorverbindung 392.  
**Pimelinsäureester**, Zinntetrachlorid 109.  
**Pinakon** 45.  
**Pinen**, Pikrinsäure 363.  
**Piperidin**, **Einwirkung auf Trinitroanisol** 392.  
**Piperin**, **Additionsverbindungen** 84. 113.  
 — **Halochromie** 105. 114.  
**Piperinsäure**, **Halochromie** 105.  
**Piperonal**, **Chlorwasserstoff** 91.  
 — **Trichloressigsäure** 91. 304.  
 — **Trinitrobenzol** 364.  
 — **Zinntetrachlorid** 59.  
**Piperonal-benzal-azeton**, **Basizitätsmessung** 82.  
**Piperonal-benzal-zyklopentanon**, **Basizitätsmessung** 82.  
**Piperonalphenylhydrazon**, **Pikrylchlorid** 368.  
**Piperonalthioindoxyl**, **Zinntetrachlorid** 99.  
**Platin**, **Komplexsalze von Aminosäuren** 251; — **Azetylazeton** 240; — **Dioximen von 1,2-Diketonen** 257.  
 — **Koordinationszahlen** 13. 219.  
**Platin(II)chlorid**, **Dibenzyltellurid** 170.  
 — **Phosphorigsäureester (Ammoniak)** 201.  
 — **Spiranverb.** 164.  
 — **Trimethylantimon** 203.  
**Platin(IV)chlorid**, **Dimethylthiochromon** 165.  
 — **Kaliumchlorid** 226.  
**Platinchlorwasserstoff** 26.  
 — **Benzanthron** 95.  
 — **Chromone** 97. 98.  
 — **Kumarin** 111.  
 — **Methoxyazobenzol** 197.  
 — **Piperin** 113.  
 — **Pyridone** 99.  
 — **Pyrone** 25. 32. 96.  
 — **Säureamide** 112.  
 — **Thioharnstoff** 169.  
**Platinhalogenide**, **Aethylenkohlenwasserstoffe** 17. 209. 210.  
 — **Arsenverbindungen** 201. 202.  
 — **Kohlenoxyd (Ammoniak, Phosphorigsäureester)** 215.  
 — **Nitrile**.  
 — **Triäthylphosphin (Ammoniak)** 200.  
**Platinsalze**, **Allylverbindungen** 210.  
 — **Ammoniak**, **Koordinationsformeln** 9.
- Platinsalze**, **Dialkylsulfide** 163. 164.  
 — **Dimethylselenid** 169.  
 — **Karbylamine (hydrazinhaltig)** 215. 217 bis 219.  
 — **komplexe, Konfiguration** 14.  
 — **Thioäther (Ammoniak)** 162. 163. 164.  
 — **Thioacetamid** 166.  
 — **Thioharnstoff** 166. 168.  
 — **Xanthogenamid** 166.  
**Platinsulfid**, **Kohlenoxyd** 215.  
**Platinzyanwasserstoff**, **Aethylalkohol** 41.  
**Polyamylosen**, **Jod** 54.  
 — **Natriumhydroxyd** 48.  
**Polypeptide**, **Neutralsalze** 136 ff.  
**Porphyrine**, **innere Komplexsalze** 262 ff.  
**Potenzengesetz von Baeyer und Villiger** 175. 176.  
**Propionitril**, **Metall- und Metalloidalhalogenide** 193. 194.  
**Propionsäure**, **Desoxycholsäure** 124.  
 — **Doppelsalze** 129. 130.  
 — **Formamid** 313.  
 — **Metallhalogenide** 117.  
 — **Nitro-dichlorhydrozimsäure** 121.  
 — **Phenylisotogenkarbonsäure** 121.  
**Propionsäureäthylester**, **Zinntetrachlorid** 109.  
**Propionsäureamid**, **Chlorwasserstoff** 112.  
**Propionsäure Salze**, **basische** 134. 135.  
 — — **saure** 126. 127.  
**Propionsäures Natrium**, **Essigsäureanhydrid** 107.  
**Propionylechlorid**, **Antimonpentachlorid** 106.  
**Propylalkohol**, **Diphenylkarbazid** 329.  
 — **Halogenwasserstoff** 31. 40.  
 — **Konchinin** 329.  
 — **Metallhalogenide** 32. 36. 42.  
**Propylen**, **Kaliumplatinchlorid** 210.  
**Propylenglykol**, **Kobaltsalze** 36. 45.  
**Protokatechusäure**, **Nickel-komplexverbindung** 236.  
**Pyramidon**, **Additionsverbindungen** 321. 322.  
**Pyranhydrone** 274. 303.  
**Pyrazindikarbonsäure**, **Eisenkomplexsalz** 253. 254.  
**Pyren**, **Pikrinsäure** 363.  
**Pyridin**, **Aether**, **Magnesiumhalogenide** 55.  
 — **Dimethylkarbäthoxypyrimol** 373.  
 — **Jod** 223.  
 — **Nitroso-dimethylanilin** 373.  
 — **Oxyanthrachinone** 334.  
 — **Phenole** 334.  
 — **Pikrinsäuremethylether** 369.  
 — **Tetrasalizylid** 374.  
 — **Triphenylbor** 203.  
 — **Triphenylmethylbromid** 174. 180.

Pyridin, Zinnhalogenide und Alkylzinnhalogenide 203. 220—222. 225.  
 — Zinntetrachlorid 37. 38.  
 Pyridin betain, Halogenwasserstoff 143.  
 Pyridiniumbromid, Azetylentetrbromid 376.  
 Pyridiniumhalogenide, Zinnhalogenide und Alkylzinnhalogenide 225. 227 bis 230.  
 Pyridinsalze org. Säuren, saure 126.  
 Pyridone, Oxoniumsalze 99.  
 Pyrogallol, Antipyrin 321.  
 — arom. Amine 333.  
 — Azeton 308.  
 — Azetophenon 309.  
 — Chinon 294.  
 — Glykokollanhydrid 316.  
 — karbonsaure Salze 50.  
 — Säureamide 314. 315.  
 — Sukzinimid 314.  
 — Timethylphenylkarbinol 328.  
 — Trinitrobenzol 336. 354. 364.  
 — Zineol 325.  
 Pyromekonsäure 97.  
 γ-Pyron, Additionsverbindungen 32. 96.  
 — Halochromie 64 ff.  
 Pyrone, Additionsverbindungen 96.  
 Pyrrol, Trinitrobenzol 369.  
 — Triphenylmethan 376.  
 Pyryliumsalze 182.  
 — Ameisensäure 323.

## Q.

Quecksilber, Koordinationszahl 170.  
 Quecksilberbromid, Aethyläther 20. 32. 56.  
 Quecksilberchlorid, Azetamid 113.  
 — Benzaldehyd 90.  
 — Dibenzalazeton 93.  
 — Dimethylchromon 98.  
 — Dimethylpyron 96.  
 — Diphenylkarbazid 115.  
 — Glykolsaures Quecksilber 119.  
 — Halogenwasserstoff, Ketone 35. 84. 89. 186.  
 — Imine 188.  
 — Ketonalkylhalogenide 186.  
 — Kumarine 111.  
 — Pentamethylentetrazol 196.  
 — Phenanthrenchinon 64.  
 — Triaryl-methylchloride 172.  
 — Xanthylumchlorid 181.  
 — Zyanamid 194.  
 — Zyanursäureester 194.  
 Quecksilberhalogenide, Telluride org. 170.  
 — Thioharnstoff 168. 169.  
 — Thioketone 165.  
 Quecksilberjodid, Alkalijodid, Kohlen-säuremethylester 109.  
 Quecksilberniträt, Phenazin 192.  
 Quecksilbersalze, Aethylene 210.

Quecksilbersalze, Arsenverbindungen 201. 202.  
 — Azokörper 195. 197.  
 — Kohlenoxyd 216.  
 — Thioäther 159. 160.  
 Quecksilberzyanid, Antipyrin 114.  
 — Azetonitril 194.  
 Quellung bei Azetylzellulose 382.  
 Querzetin, Säuren 98.  
 Querzit, Bariumhydroxyd 46.  
 — Kalziumsulfat 46.

## R.

Razemate, Theorie 123.  
 Reibung innere, Nachweis flüssiger Molekülverbindungen 270.  
 Resorzin, Aethyläther 326.  
 — Akridin 335.  
 — Aminoketone 306.  
 — Antipyrin 320. 321.  
 — arom. Amine 333.  
 — Azeton 308.  
 — Azetophenon 309.  
 — Chinin 335.  
 — Chinon 293. 294.  
 — Dianisalazeton 289. 302.  
 — Dibenzalazeton 289. 301.  
 — Glykokollanhydrid 316.  
 — Halogenwasserstoff 31. 41.  
 — Kampfer 308.  
 — Säureamide 314. 315.  
 — Sukzinimid 314.  
 — Tetramethyldiamino-dibenzalazeton 22.  
 — Trimethyl(phenyl)karbinol 328.  
 — Zimtaldehyd 304.  
 — Zineol 325.  
 Resorzindimethyläther, Halochromie 205.  
 Reten, Pikramid 362.  
 — Pikrinsäure 363.  
 — Pikrylchlorid 363.  
 Rhamnazin, Schwefelsäure 98.  
 Rhodium, Koordinationszahl 13.  
 Rhodiumdoppelmalonate 132.  
 Rhodiumdoppeloalate 130. 132.  
 Rhodiumsalze, Kohlenoxyd 214.  
 Rhodiumsalze, komplexe, Konfiguration 14.  
 Rhodophyllin, Aethyläther 56.  
 Rohrzucker, enzymatische Hydrolyse 414.  
 — siehe auch Saccharose.  
 Rosinduline 192.  
 Rubidiumbromid, Sarkosin 138. 141.  
 Rubidiumhaltige Doppeljodide, Azeton 92.  
 — — Kohlen-säuremethylester 109.  
 Rubidiumsalze org. Säuren, saure 126.  
 Ruthenium, Kohlenoxyd 217.  
 Rutheniumhalogenide, Kohlenoxyd 214.



Rutheniumsalze, Arsenverbindungen 202.

# S.

Safrol, Trinitrobenzol 364.

Saccharin, Antipyrin 321.

Saccharose, enzymatische Hydrolyse 414.

— Erdalkalihydroxyde und -oxyde 48.

— Metallsalze 47.

Säureamide, Additionsverbindungen (Theorie) 88.

— Karbonsäuren 313.

— Phenole 314. 315.

— Säuren und Metallsalze 112—115.

— zyklische, siehe Dioxopiperazine.

Säureanhydride, Säuren und Metallsalze 106. 107.

— Ueberführung in Säureamide, Reaktionsmechanismus 393.

Säurechloride, Säuren und Metallsalze 105. 106.

Säureester, Additionsverbindungen (Theorie) 88.

— Metall- und Metalloidhalogenide 108 bis 111.

— Phenole 311. 312.

— Säuren 107.

— Triphenylmethyl 378.

— zyklische, Additionsverbindungen 111. 112.

Safranin 192.

Salipyrin 114. 321.

Salizylaldehyd, Lösungsfarben 80.

— Pikrinsäure 304.

— Zinntetrabromid, Wasser 85.

— Zinntetrachlorid 80.

Salizylaldehyd methyläther, siehe Methoxybenzaldehyd.

Salizylsäure, Antipyrin 321.

— aromatische Amine 323. 324.

— Glykokollanhydrid 319.

— Harnstoff 313.

— innere Komplexsalze 249—250.

— Kampfer 308.

— Lösungsfarben 80.

— Nitrosodimethylanilin 372.

— Pyramidon 322.

— Säureamide 313.

— salizylsaures Pyridin 126.

Salizylsäurealkylester, Lösungsfarben 80.

— Thoriumchlorid 396.

— Trinitrobenzol 364.

— Zineol 325.

— Zinnkomplexsalz 250.

— Zinntetrachlorid 59.

Salizylsäureamid, Lösungsfarben 80.

Salpetersäure, Aethyläther 39.

— Aethylalkohol 40.

— Aldehyde 90.

— Azeton 91.

Salpetersäure, Azetophenon 94.

— Azobenzol 196.

— Benzil 83. 94.

— Benzophenon 79. 83. 94. 397.

— Chalkon 83.

— Dimethylpyron 25. 96.

— Fluorenol 79. 94.

— Glykokoll 143.

— Kampfer 31.

— Laktone 111. 112.

— Phenanthrenchinon 64. 100.

— Santonin 92.

— Zellulose 41.

Salvarsan, Metallsalze 202.

Santonin, Additionsverbindungen 92.

Saponin, Cholesterin 329.

Sarkosin, Aussalzung 148. 149.

— Azofarbstoffe 317.

— Kobaltkomplexsalze (äthylendiaminhaltig) 253.

— Metallhalogenide 138. 140. 141.

— Mol.-Gew. in Salzlösungen 146 ff.

Sarkosinanhydrid, Amine 318.

— Aminobenzoessäure 319.

— Azofarbstoffe 317. 318.

— Chinonfarbstoffe 317.

— Diphenylamin 322.

— Indol und Derivate 319.

— Ketonfarbstoffe 317.

— Phenole 316.

— Tryptophan 319. 320.

— Veronal 322.

Sauerstoff, Ersatz durch Schwefel (Reaktionsmechanismus) 393.

— Koordinationszahl 13.

— Theorie des vierwertigen 26 ff.

Schmelzdiagramme (Methode Rheinboldt) 266 ff. 272.

Schwefel, aliphatische Halogenide 171.

— anorganische Jodide 171.

Schwefeldioxyd, Kampfer 92.

— Ketonhalogenide 184. 185.

— Tri-[biphenyl]-methylchlorid 172. 174. 179. 180.

Schwefelsäure, Aether 53.

— Benzoessäureanhydrid 106.

— Benzoylchlorid 105.

— Dibenzalazetonchlorid 185.

— Di-methylmerkapt-azobenzol 197.

— Fuchson (Benzaurin) 29. 101.

— Fulvene 17.

— Kresaurin 101.

— Laktone 111. 112.

— Nitrobenzol 155.

— org. Säuren 116.

— Oxyflavone 98.

— Phenanthrenchinon 64.

— Phenole 41.

— Phtalsäureanhydrid 106.

Sebazinsäureester, Zinntetrachlorid 109.

Selenide, org., Additionsverbindungen 169 ff.



Seltene Erdmetalle, Dimethylamino-nitroso-phenylhydroxylamin, innere Komplexsalze 256.  
 — Glykolsäure, innere Komplexsalze 248.  
 — Milchsäure, innere Komplexsalze 248.  
 Semioxamazid, innere Komplexsalze 262.  
 Silber, Koordinationszahl 13.  
 Silberhaltige Doppeljodide, Azeton 92.  
 — Kohlensäuremethylester 109.  
 Silbermetaborat, Mannit 49.  
 Silbernitrat, aliphatische Halogenide 171.  
 — Dijodmethan 391.  
 — Harnstoff 115.  
 — Nitrile 194. 391.  
 — Phenazin 192.  
 — Thioäther 159.  
 Silbersalze, Arsenverbindungen 202.  
 — Thioharnstoff 167.  
 Silbersulfat, Kohlenoxyd 216.  
 Silberzyanid, Karbylamine 219.  
 — Methyljodid 391. 400.  
 Silikoniumsalze 241.  
 Silizium, Komplexverbindung von Brenzkatechin 239; — von 1,3-Diketonen 241.  
 — Koordinationszahl 13. 241.  
 Siliziumbromid, Azetonitril 193.  
 Siliziumfluorwasserstoff, Harnstoff 114.  
 Siliziumtetrajodid, Schwefel 171.  
 Skatol, Perchlorindon 302.  
 — Sarkosinanhydrid 319.  
 Solvate 382.  
 Sorbit, Halogenwasserstoff 25.  
 — Lithiummetaborat 49.  
 Sorption, Definition 379.  
 Spiranverb., Platin(II)chlorid 164.  
 Stärke, Kaliumpolyjodid 54.  
 — Natriumhydroxyd 48.  
 Stearin, Palmitinsäure 107.  
 Stearinsäure, Cholesterin 329.  
 — Desoxycholsäure 124.  
 — Kristallgitter 122.  
 — Palmitinsäure 122.  
 — stearinsäure Salze 126.  
 Stiboniumsalze, Jodoform 376.  
 Stickstoff, Koordinationszahl 13.  
 Stickstoffdioxid, Phenylpropionlsäureester 389.  
 Stickstofftetroxyd, Kampfer 92.  
 Stilben, Dinitroanthrachinon 359.  
 — Pikrinsäure 363.  
 — Pikrylchlorid 362.  
 — Trinitrobenzol 339. 340. 352. 353. 354. 362.  
 Strontium, Koordinationszahl 13. 14.  
 Strontiumdoppelsalze 118. 120. 129. 134.  
 Strontiumhalogenide, Aminosäuren 137. 138. 141.  
 — d-Fruktose 47.

Strontiumhydroxyd, Glycerin 45.  
 — Mannit 46.  
 — Saccharose 48.  
 Strontiumoxyd, Saccharose 48.  
 Strontiumsalze, Glycerin 46.  
 — organischer Säuren, Karbonsäuren 127.  
 Strychnin, Jodoform 374.  
 Styphninsäure, Bromnaphthalin 363.  
 — Kohlenwasserstoffe 363.  
 Styrol, Polymerisation durch Halogenide 406.  
 Styryl-dianisyl-methylperchlorat 183.  
 Styryl-xanthylumperchlorat 183.  
 Sukzinimid, Jod, Jodkalium 113.  
 — Kupferkomplexsalze 261.  
 — Phenole 314.  
 Sulfanilsäure, Bildungsweise 397.  
 Sulfonate arom., Fluorwasserstoff 118.  
 — siehe auch Alkylsulfonate.  
 Sulfone, Synthese nach Friedel-Crafts (Reaktionsmechanismus) 408.  
 Sulfoniumsalze, Jodoform 376.  
 Sulfide, siehe Dialkylsulfide.  
 Sulfurierung, Reaktionsmechanismus 397.  
 Sylvestren, Halochromie 204.

## T.

Tautomerie bei Molekülverbindungen 346.  
 Tellurchlorid, Aether 57.  
 Tellurechlorwasserstoff, Dimethylhydroresorzin 93.  
 — Dimethylpyron 96.  
 Telluride, org., Metallsalze 170.  
 Terephthalsäureester, Trichloressigsäure 107.  
 — Zinntetrachlorid 110.  
 Terephthallylchlorid, Aluminiumhalogenide 106.  
 $\alpha$ -Terpineol, Digitonin 330.  
 Tetraäthylammoniumbromid, Thioharnstoff 167.  
 Tetraäthylphosphoniumjodid, Jodoform 376.  
 Tetraäthylstiboniumjodid, Jodoform 376.  
 Tetraalkyl(aryl)ammoniumhalogenide, Jodoform (Bromform) 375.  
 Tetraalkyl(aryl)arsoniumhalogenide, Jodoform 376.  
 Tetraalkyl(aryl)zin 221. 225. 226.  
 Tetra-anisylhydrazin, Dissoziation 188.  
 Tetra-arylhydrazine, Additionsverbindungen 188. 389.  
 Tetra-[biphenyl]-benzidin, Toluol 377.

- Tetrabromanilin, Trinitrobenzol 354. 365.  
 Tetrabrombrenzkatechin, Tetra-  
 brom-(o)-chinon 295.  
 Tetrabromchinon (p), arom. Amine  
 297.  
 — Diäthoxydinaphtostilben 280. 291.  
 — Kohlenwasserstoffe 18. 280—284. 291.  
 — Lösungsfarben 281.  
 Tetrabromchinon (o), Azetophenon  
 290. 291.  
 — Dimethylanilin 297.  
 — Tetrabrombrenzkatechin 295.  
 — Toluol 291.  
 Tetrabromkohlenstoff, Tetra-  
 phenyläthylendichlorid 375.  
 Tetra-[bromphenyl]-äthylen,  
 Aether 326.  
 — Essigsäureäthylester 312.  
 — Ketone 311.  
 — Tetrachlorkohlenstoff 375.  
 Tetrabromphtalsäureanhydrid,  
 Naphtalin 301.  
 — Naphtoläthyläther 301.  
 Tetrachlorbrenzkatechin, Tetra-  
 chlor-(o)-chinon 295.  
 Tetrachlorchinon (p), arom. Amine  
 297.  
 — Azenaphten 290.  
 — Diäthoxydinaphtostilben 280. 282. 290.  
 — Dichlor(brom)anisidin 297.  
 — Kohlenwasserstoffe 18. 280. 282. 284.  
 285. 290.  
 — Lösungsfarben 281—285.  
 Tetrachlorchinon (o), Kohlenwas-  
 serstoffe 291.  
 — Tetrachlorbrenzkatechin 295.  
 Tetrachlordinitrobenzol, Di-  
 methylanilin 351. 360.  
 Tetrachlorkohlenstoff, Benzol  
 377.  
 — rein org. Additionsverbindungen 375.  
 — Triphenylkarbinol 327. 375.  
 Tetrachlorphtalimid, Naphtolal-  
 kyläther 301.  
 Tetrachlorphtalsäure, Azeton 306.  
 Tetrachlorphtalsäureanhydrid,  
 arom. Amine 301.  
 — Dimethylanilin 288. 393.  
 — Kohlenwasserstoffe 18. 300. 301.  
 — Naphtole und Naphtoläther 301.  
 Tetrachlorphtalsäuredimethyl-  
 ester, Lösungsfarbe 287.  
 Tetra-homosalizyloid, Chloroform  
 374.  
 Tetrahydronaphtalin, Chloroform  
 374.  
 Tetrahydronaphtol, Digitonin 330.  
 — Oxalsäure 324. 400.  
 — Oxalsäureester 312.  
 Tetrahydropapaverin, Methyl-  
 alkohol 329.  
 Tetrajodäthylen, Schwefel 171.  
 Tetrajodchinon, Tetrajodhydrochi-  
 non 295.  
 Tetrajodpyrrol, siehe Jodol.  
 Tetramethoxyanthrachinone,  
 Zinkbromwasserstoff 100.  
 Tetramethylbenzidin, Diphen-  
 chinondiimoniumsalze 300.  
 — Tetrabromchinon 297.  
 Tetramethylbenzol, Chinone, ha-  
 logenisierte 280. 284. 285. 290. 291.  
 — Perchlorindon 302.  
 — Pikrinsäure 363.  
 — Tetrachlorphtalsäureanhydrid 300.  
 — Trinitrobenzol 339. 352.  
 Tetramethylchinon, Lösungsfar-  
 ben 284—286.  
 Tetramethylchinon-diimon-  
 iumsalze, merichinoide Verbindun-  
 gen 299.  
 Tetramethyldiaminobenzhy-  
 drol, Benzol 327.  
 — Trinitrobenzol 368.  
 Tetramethyldiaminobenz-  
 phenon, Lösungsfarben 21.  
 — Naphtole 21. 306. 307.  
 — Pikrinsäure 370.  
 — Resorzin 306.  
 — Trinitrobenzol 368.  
 Tetramethyldiaminodibenzal-  
 azeton, Lösungsfarben 20. 21. 23.  
 — Resorzin 22. 306.  
 Tetramethyl-diphenochinon-  
 diimoniumsalze, merichinoide  
 Verbindungen 300.  
 Tetramethyldiamino-diphenyl-  
 äthylen (unsymm.), Brom(Jod) 388.  
 Tetramethyldiamino-diphenyl-  
 methan, Pikramid 343. 351.  
 — Pikrinsäure 343.  
 — Pikrylchlorid 368.  
 — Trinitrobenzol 343. 351. 368.  
 Tetramethylphenylendiamin,  
 Chinondiimoniumsalze 299.  
 — Tetrachlorchinon 297.  
 — Trinitrobenzol 367.  
 Tetramethylpyrazin, Dimethyl-  
 glyoxim 373.  
 Tetramethylpyron 97.  
 — Jodwasserstoff 32.  
 Tetramethylthioharnstoff,  
 Methyljodid 167.  
 Tetraminmetallsalze, Konsti-  
 tution 3. 5. 8. 9.  
 Tetramylose, Jod 54.  
 — Natriumhydroxyd 48.  
 Tetranitrodiphenyl-essigsäure-  
 äthylester, Anilin 371.  
 — Naphtalin 371.  
 Tetranitromethan, Lösungsfarben  
 338.  
 — Reagenz auf Äthylenlücke und Enol-  
 struktur 337.  
 Tetranitronaphtalin, Naphtol 371.

- Tetraphenyläthan, Benzol 376.  
 Tetraphenyläthylendichlorid, Chloroform 375.  
 — Tetrachlorkohlenstoff 375.  
 Tetrasalizylid, rein org. Additionsverbindungen 374.  
 Thalliumchlorid, Chlorwasserstoff, Äthyläther 25. 51.  
 Thalliumhalogenide, Äther 56.  
 Thalliumhaltige Doppelazetate 129. 130.  
 Thalliumsalze, Thioharnstoff 167.  
 — saure 127.  
 Thiazine, merichinoide Salze 300.  
 Thioäther, Additionsverbindungen 159 ff.  
 Thioamide, Additionsverbindungen 166 ff.  
 Thioacetamid, Metallsalze 166.  
 Thiochromanone, Metallsalze und Säuren 64. 97.  
 Thioglykolsäure, innere Komplexsalze 247.  
 Thioharnstoff, Koordinationswert 166.  
 — Metallsalze 166—169.  
 Thioketone, Additionsverbindungen 165.  
 Thiokresol, Chinon 293.  
 Thionaphthoflavon, Quecksilberbromid 165.  
 Thiophen, Nickelzyanid, Ammoniak 213.  
 — Triphenylmethan 376.  
 Thiophenol, Digitonin 330.  
 — Chinon 293.  
 Thorium, Brenzkatechinkomplexverbindung 239.  
 — Koordinationszahl 14.  
 Thoriumchlorid, Äthylalkohol 43.  
 — Azetaldehyd 90.  
 — Azeton 92.  
 — Einwirkung auf Salizylsäureester 396.  
 Thoriumdoppelformiate 129.  
 — oxalate 130. 131. 133.  
 Thoriumformiat, basisches 135.  
 Thymochinon, Phenole 292. 294.  
 Thymol, Phenol, Chinon 292.  
 — Zineol 325.  
 Thymolsulfonsaures Alkali, Fluorwasserstoff 118.  
 Titan, Koordinationszahl 241.  
 Titan-azetylazetonat 241.  
 Titanchlorid, Äther 57.  
 — Äthylmerkaptan 158.  
 — Blausäure 193.  
 — als Katalysator 407.  
 — Nitrile 193.  
 — Säurechloride 106.  
 — Säureester 109.  
 — Thioäther 160.  
 — Zyanchlorid 194.  
 Titanoniusalze 241.  
 Tolan, Pikrinsäure 363.  
 — Trinitrobenzol 353. 362.  
 Tolidin, Lävoglukosan 325.  
 p-Tolil, Zinntetrachlorid 61.  
 Toluchinon, Phenol 292.  
 Toluchinon, Toluhydrochinon 294.  
 Toluidin, Chinon 296.  
 — Dinitrotoluol 360.  
 — Karbonsäuren 323.  
 — Nitro-dinitrosophenol 337.  
 — Nitroso-dimethylanilin 373.  
 — Pikramid 367.  
 — Triphenylmethan 376.  
 Tolunitril, Berylliumchlorid 194.  
 Toluol, Antimontrihalogenide 18. 211. 212.  
 — Nitrodiaminotriphenylmethan 358.  
 — Tetra-[biphenyl]-benzidin 377.  
 — Tetrachlor-(o)-chinon 291.  
 — Tetrabromochinon 291.  
 — Triphenylmethyl 377.  
 Toluolazophenol, Chlorwasserstoff 196.  
 Toluylaldehyd, Äther, Magnesiumbromid 55.  
 Toluylsäure, Schwefelsäure 116.  
 — Trichloressigsäure 121.  
 Triäthylammoniumbromid, Thioharnstoff 167.  
 Triäthylarsin, Platin(palladium)-chlorid 201.  
 Triäthylphosphin, Metallhalogenide 199. 200.  
 Triäthylphosphinoxid, Metallsalze 158.  
 Triäthylsulfoniumhalogenide, Jodoform 376.  
 Triäthylsulfoniumhydroxyd, Jodoform 376.  
 Triäthylthioharnstoff, Platin(II)-chlorid 168.  
 Trialkylamin, Jod 223.  
 Trialkyl(aryl)aluminium, Äther 57. 204.  
 Trialkyl(aryl)bor, Äther 57. 58.  
 — Amine 203.  
 — Kaliumhydroxyd 203.  
 Trialkyl(aryl)zinhalogenide, Amine 221 ff. 225. 229.  
 — Eigenschaften 225. 229.  
 — Pyridiniumhalogenide 229. 230.  
 Triaminmetallsalze, Konstitution 3. 5. 8. 9.  
 Tri-[anisyl-äthyl]-methylkarbinol, Zinntetrachlorid 184.  
 Tri-[anisyl-äthynyl]-methylperchlorat, Ueberchloresäure 184.  
 Triaryllamine, Brom und Metalloidhalogenide 187. 389.  
 Triaryllarsine, Metall- und Metalloidhalogenide 202.  
 Triarylkarbinole, Basizität 175. 176.  
 Triarylmethylhalogenide, Additionsverbindungen (Formulierung) 172. 180.  
 — isomere Formen 179.  
 — Konstitution 175 ff.

- Triarylmethylhalogenide, Leitfähigkeit 174. 179.  
 — Solvate 174.  
 Triarylmethylum-salze mit Aethylen- und Azetylenresten 182 ff.  
 — als Chromogene der Triphenylmethanfarbstoffe 186.  
 Triarylmethylnitrate, Konstitution 175 ff.  
 — Salznatur 179.  
 — saure 173.  
 Triarylmethylperchlorate 173.  
 — Konstitution 175 ff.  
 — Salznatur 174. 179.  
 Triarylmethylsulfate, Konstitution 175 ff.  
 — Salznatur 174. 179.  
 — saure 173.  
 Tri-[biphenyl]-methylchlorid, Schwefeldioxyd 172. 174. 179. 180.  
 Tribrenzkatechinoarsensäure 235.  
 Tribromanilin, Trinitrobenzol 354. 365.  
 Tribrom-benzoldiazoniumbromid, Phenol 335.  
 Tribromessigsäure, Dimethylpyron 32. 96.  
 Tribromessigsäures Kalium, saures, Benzaldehyd 90.  
 Tribromhydrochinon, Chloroform 374.  
 Tribromphenol, Chinin 335.  
 — Nitrosodimethylanilin 373.  
 Tribromresorzin, Nitrosodimethylanilin 373.  
 Tribrom-trinitrobenzol, Dimethylanilin 368.  
 Trichlorazetaldehyd, siehe Chloral.  
 Trichlorchinon, arom. Amine 296. 297.  
 — Trichlorhydrochinon 295.  
 Trichloressigsäure, Aldehyde 304.  
 — Anilo-anil 190.  
 — Antipyrin 321.  
 — Azetophenon 306.  
 — Azetylbenzol 306.  
 — Benzoylamino-nitro-methoxystilben 157.  
 — Di-methylmerkapto-azobenzol 197.  
 — Dimethylpyron 96.  
 — Karbonsäuren 121.  
 — Ketone ungesättigte 68. 79. 83. 84. 89.  
 — Phenole 41. 324.  
 — Piperonal 91.  
 — Säureester 107.  
 — Vanillin 91.  
 — Zyklopentanone 68.  
 Trichloressigsäures Kalium (saures), Azeton (Azetylazeton) 91. 92.  
 — — Benzaldehyd 90.  
 Trichlorhydrochinon, Trichlorchinon 295.  
 Trichlorphenol, Nitrosodimethylanilin 373.  
 Trichlorresorzin, Nitrosodimethylanilin 373.  
 Trichlortrinitrobenzol, Dimethylanilin 368.  
 — Naphtylamin 367.  
 Trichlorurethan, siehe Voluntal 323.  
 Triglyzylglyzin, Kalziumbromid 139.  
 Trijoddinitrobenzol, Dimethylanilin 351. 360.  
 Trimethyläthylen, Bromazetamid 390.  
 — Metallhalogenide 210.  
 Trimethylantimon, Additionsverbindungen 203.  
 Trimethylbenzol, Tetrachlorphthal-säureanhydrid 300.  
 Trimethylelessigsäure, trimethylessigsäure Salze 127.  
 Trimethylkarbinol, Magnesiumjodid 32.  
 — Naphtylamin 329.  
 — Phenole 328.  
 Trimethylkumarin, Pikrinsäure 111.  
 Trinaphtylkarbinol, Äthyläther 326.  
 — Benzol 327.  
 Trinitroäthan, Bildungsweise 391.  
 Trinitroanisol, siehe Pikrinsäure-methyläther.  
 Trinitrobenzol, Alkohole 368. 370.  
 — Aminobenzoesäure 365.  
 — Anilin und Derivate 347. 349. 350. 353 bis 355. 365—368.  
 — Azokörper 336. 366. 369.  
 — Benzidin 349. 366.  
 — Diphenylenoxyd 342. 364.  
 — Fluoren 337.  
 — heterozyklische Basen 364. 369.  
 — Hexamethylguanidiniumpikrat 345.  
 — Hydrazin 369.  
 — Hydrazone 344. 368.  
 — Ketone 310. 368. 371.  
 — Kohlenwasserstoffe 339. 342. 352. 353. 361. 362.  
 —  $\alpha$ -Methylindol 344. 350. 351.  
 — Naphtalin 336. 340. 349. 350. 354. 355.  
 —  $\alpha$ -Naphtoesäure (-ester und -nitril) 370. 371.  
 — Naphtylamine und Derivate 340. 343. 347. 349—351. 354—356. 366—368.  
 — Phenole und Phenoläther 336. 340. 342. 354. 364.  
 — Stilben und Derivate 340. 352. 353. 354. 362.  
 — Tetramethyldiaminodiphenylmethan 343. 351. 368.  
 Trinitro-m-kresol-methyläther, heterozyklische Basen 369.  
 Trinitromesitylen, Amine (Farb-reaktionen) 338.



Trinitronaphtalin, Naphtol 364.  
 Trinitrostilben, Benzol und arom.  
   Amine 340.  
 Trinitrotoluol, Additionsverbindun-  
   gen, Schmelzpunkte 356.  
   — Anilin und Derivate 340. 366.  
   — Azoxybenzol 369.  
   — Diphenylamin 337.  
   — Karbazol 337. 369.  
   — Kohlenwasserstoffe 362.  
   — Naphtol 364.  
   — Phenylindol 337.  
 Trinitro-tribrombenzol, Dime-  
   thylanilin 350.  
 Triphenyläthylen, Zinnhalogenide,  
   Dissoziationskonstante 208.  
 Triphenylkarbinol, Naphtylamin  
   329.  
   — Phenole 328.  
   — Phenylhydrazin 329.  
   — Pikrinsäure 370.  
   — Tetrachlorkohlenstoff 327. 375.  
   — Trinitrobenzol 370.  
 Triphenylmethan, Amine arom. 376  
   — Antimontrichlorid 211. 212.  
   — Benzol 376.  
   — Bildungsweise 399.  
   — Pikrylchlorid 337.  
   — Pyrrol 376.  
   — Thiophen 376.  
   — Triphenylmethanfarbstoffe 186 ff.  
 Triphenylmethyl, Amylen 378.  
   — arom. Kohlenwasserstoffe 377.  
   — Ester 378.  
   — Grenzkohlenwasserstoffe 378.  
 Triphenylmethylbromid, Pyri-  
   din 174. 180.  
 Triphenylmethylchlorid, Aze-  
   ton 311.  
   — Tetrachlorkohlenstoff 375.  
 Trithienylmethylperchlorat  
   178.  
 Trypsin 415.  
 Tryptophan, Aussalzung 148. 149.  
   — Sarkosinanhydrid 319. 320.  
 Turazin, Konstitution 263.

## U.

Ueberchlorsäure, Aminoketone 62.  
   63. 73. 75.  
   — Anilino-anile 190.  
   — Anisaldehyd 31.  
   — Azobenzol 196.  
   — Chinaldin 191.  
   — Chrysochinon 101.  
   — Cörolignon 101.  
   — Dianisal-diazetylmesitylen 62.  
   — Di-indolylmethen 192.  
   — Dimethylaminoketone 62. 63. 191.  
   — Fluoreszein 103.  
   — Fuchsone 101.  
   — Gallein 103.

Ueberchlorsäure, Isatin 100.  
   — Ketone, ungesättigte 60. 65. 191.  
   — Kumarine und Laktone 111. 112.  
   — Methoxyketone 60. 77.  
   — Nitroketone 76. 77.  
   — Phenanthrenchinon 31. 100.  
   — Phenazin 192.  
   — Phenolphthalein 102.  
   — Tri-[anisyl-äthynyl]-methylperchlorat  
     184.  
   — Xanthon 65. 98.  
   — Zyklohexanone 63.  
 Uran, Koordinationszahl 14.  
 Urandoppeloxyalate 130. 131. 133.  
 Uranylochlord, Aether (Ammoniak) 57.  
   — Chlorwasserstoff, Dimethylthiochromon  
     165.  
   — Dimethylchromon 98.  
   — Ketone 93.  
 Urethan, Metallhalogenide 113.  
 Uroporphyrin, Kupferkomplexsalz 263.  
 Urotropin, Aldehyde 305.  
   — Jodoform 374.  
   — Phenol 332.  
   — Trichlorazetaldehyd 305.

## V.

Valenzisomerie 255.  
 Valeriansäure, Desoxycholsäure 124.  
   — valeriansaure Salze 127.  
 Valeriansaures Natrium, Essig-  
   säureanhydrid 107.  
 Valerylchlorid, Antimonpentachlo-  
   rid 106.  
 Vanadin, Salizylsäure-komplexsalze 249.  
   250.  
 Vanadinazetat, basische 135.  
 Vanadinchlorid, Dianisalazeton 93.  
 Vanadindoppelformiate 129. 130.  
 Vanadindoppeloxyalate 130. 133.  
 Vanadinoxylchlorid, Aether 57.  
 Vanadinsalze, Harnstoff 115.  
 Vanadylrest, Koordinationszahl 248.  
 Vanadyltartrate 248.  
 Vanillin, karbonsaure Salze 50.  
   — Trichloressigsäure 91. 304.  
 Veramon 322.  
 Veresterung, Reaktionsmechanismus  
   324.  
 Veronal, Löslichkeitsverhältnisse 384.  
   — Pyramidon 322.  
   — Sarkosinanhydrid 322.  
 Verseifung, Reaktionsmechanismus 412.  
 Violorsaure Salze, Chromotropie,  
   Valenzisomerie 255.  
 Voluntal, Pyramidon 322.  
 Vorverbindung, Definition 386.

## W.

Waldensche Umkehrung 401.  
 Wasser, Additionszentren 16.



Weinsäure, l-Aepfelsäure 121.  
 — Azetamid 112. 313.  
 — Harnstoff 114. 313.  
 — innere Komplexsalze 248.  
 Weinsäure Salze (saure), Fluorwasserstoff 117.  
 Weinsäures Anilin, Weinsäure 126.  
 — Kalzium, äpfelsaures Kalzium 126.  
 Wismut, Brenzkatechin-komplexsalze 239.  
 Wismutbromid, Äthyläther 56.  
 Wismuthalogenide, Halogenwasserstoff, Äther 53.  
 Wismutjodid, Dimethylthiochromon 165.  
 — Phenyl dimethylarsen 202.  
 — Thioäther 160.  
 Wolfram, Brenzkatechin-komplexverbindungen 239.  
 — Salizylsäure-komplexsalze 250.  
 Wurstersches Rot, Konstitution 278. 298.

## X.

Xanthion, Quecksilberchlorid 165.  
 Xanthogenamid, Metallsalze 166.  
 Xanthon, Kalium 86.  
 — Ueberchlorsäure 65. 98.  
 — Zinntetrachlorid 65. 86. 98.  
 Xanthylumsalze 181. 182.  
 — Additionsverbindungen 181.  
 Xylenol, Trinitrophenol 337.  
 Xylidin, Nitroso-dimethylanilin 373.  
 — Phenol 332.  
 — Pikrylchlorid (Vorverbindung) 392.  
 — Trinitrobenzol 365.  
 Xylol, Antimontrichlorid 18. 211. 212.  
 — Desoxycholsäure 125.  
 — Tetrachlor(o)chinon 284. 291.  
 — Triphenylmethyl 377.

## Y.

Yanonin, Additionsverbindungen 97.

## Z.

Zäsium siehe unter Cäsium.  
 Zellulose 234.  
 — Alkalihydroxyde 48.  
 — Salpetersäure 41.  
 Zer siehe unter Cer.  
 Zimtaldehyd, Lösungsfarbe 80.  
 — Phenole 304. 305.  
 — Pikrinsäure 305. 371.  
 — Säuren 90.  
 — Zinntetrachlorid 59. 60. 104.  
 Zimtaldehydphenylhydrazon, Trinitrobenzol 368.  
 Zimtsäure, Antimonpentachlorid 117.  
 — Chloressigsäuren 121.  
 — Dimethylarsinsäure 116.  
 — Dimethylpyron 306.

Zimtsäure, Eisenchlorid 117.  
 — Lösungsfarben 80.  
 — Phenylendiamin 323.  
 — Pikrinsäure 324.  
 — Schwefelsäure 116.  
 — Zinntetrachlorid 104. 117.  
 Zimtsäureamid, Lösungsfarbe 80.  
 — Zinntetrachlorid 104. 113.  
 Zimtsäureester, Antimonpentachlorid 111.  
 — Eisenchlorid 109.  
 — Methylzinnchlorid 225.  
 — Trichloressigsäure 107.  
 — Zinntetrahalogenide 104. 109. 224.  
 Zimtsäurepiperidid, Halochromie 114.  
 Zimtsäure Salze, Zimtsäure 126.  
 Zinchonidin siehe unter Cinchonidin.  
 Zineol, Brom, Bromwasserstoff 52.  
 — Halogenwasserstoff 51. 52.  
 — Jod, Jodwasserstoff 31.  
 — Jodol 325.  
 — Metallhalogenide 56.  
 — Phenole 325.  
 — Salizylsäureester 325.  
 Zink, Brenzkatechin, Komplexverbindung 236.  
 Zinkbromid, Azeton 92.  
 — Thioäther 160.  
 Zinkbromwasserstoff, Methoxy-anthrachinone 100.  
 Zinkchlorid, Äthylenkohlenwasserstoffe 210.  
 — Anilin 410.  
 — Antipyrin 114.  
 — Eiweiß 154.  
 — Glykokollbetain 140.  
 — Harnstoff 115.  
 — Phenanthrenchinon 64. 100.  
 — Thioharnstoff 169.  
 — Tritolyl-methylchlorid 172.  
 — Phenyl-xanthylumchlorid 181.  
 Zinkchlorwasserstoff, Chromon 97.  
 Zinkhalogenide, Dimethylpyron 96.  
 — Glykokoll 137. 141.  
 Zinkjodid, Äthyläther 56. 57.  
 — Azeton 92.  
 — Triäthylphosphinoxid 158.  
 — Zineol 56.  
 Zinksulfat, Glyzerin 32. 33. 45.  
 Zinn, Komplexsalze von Alizarin 238, 243. 395; — Brenzkatechin 236. 239; — 1,3-Diketonen 242; — Naphtazarin 247; — Oxyketonen, Oxyanthrachinonen 242 bis 244. 247; — Salizylsäureester 250.  
 — Koordinationszahl 13. 37. 59. 117. 161. 220.  
 Zinnamyliden-azetophenon, Antimonchlorwasserstoff 94.  
 — Diphenylamin 310.  
 — Eisenchlorid 94.  
 — Lösungsfarben 29. 30. 67. 68. 80.

- Zinnamyliden-benzalazeton, Lösungsfarben 29. 30. 67. 68. 71.  
 — Zinntetrachlorid 60.  
 Zinnamylidenessigsäure und -ester, Lösungsfarben 80.  
 Zinnbromwasserstoff, Fuchsone 101.  
 — Piperin 113.  
 — Santonin 92.  
 Zinn(II)chlorid, Thioharnstoff 169.  
 Zinnchlorwasserstoff, Dibenzalazeton 94.  
 — Fuchsone 101.  
 — Ketone, ungesättigte 84. 89. 94.  
 — Piperin 113.  
 Zinnoxyhalogenide, Aether 57.  
 Zinntetrachlorid, Äthyläther 20. 27. 37. 57. 224.  
 — Alizarindimethyläther 100. 243.  
 — Alkohole 25. 37. 43. 44. 394.  
 — Alkoholyse 44. 394.  
 — arom. Ketone, ungesättigte 29. 30. 37. 59. 60. 68. 70. 74. 104.  
 — Azetessigester 92.  
 — Azeton 37.  
 — Azetophenon 104.  
 — Benzal-phenylisoxazolone 99.  
 — Benzanthrone 95.  
 — Benzil (Tolil, Anisil) 61.  
 — Benzophenon 30, 37, 65.  
 — Chinone 64. 85. 100.  
 — Dibenzalazetonchlorid 185.  
 — Dibenzalazeton-monohydrochlorid 84. 89.  
 — Dimethylpyron 65. 96.  
 — Dimethoxyanthrachinone 100.  
 — Fuchson (Benzaurin) 29.  
 — Furfurol 90.  
 — Hydrolyse (Reaktionsmechanismus) 394.  
 — als Katalysator bei Polymerisationen 407.  
 — Methoxybenzaldehyde (Farbe) 69.  
 — Oxybenzaldehyde (Farbe) 72.  
 — Oxyketone (Vorverbindungen) 394. 400.  
 — Phenolphthalein 102. 103.  
 — Phoron 92.  
 — Piperonal 59.  
 — Piperonalthioindoxyl 99.  
 — Säureamide 113.  
 — Tri-[anisyl-äthynyl]-methylkarbinol 184.  
 — Triarylmethylchloride 172. 180.  
 — ungesättigte Aldehyde 59. 60.  
 — Wasser 224.  
 — Xanthone 65. 86. 98.  
 — Zimtsäure und Derivate (Aldehyd, Amid, Ester) 104. 117.  
 — Zyan-nitro-methoxystilben 157.  
 Zinntetrahalogenide, Alkoholyse und Hydrolyse 394. 404.  
 — Anilin 222.  
 — Benzoesäure und Derivate (Aldehyd, Amid, Ester) 37. 69. 90. 104. 117.  
 — Chinolinumhalogenide 225. 227—230.  
 — Nitrile 193. 224.  
 — Pyridin 37. 220—223.  
 — Pyridiniumhalogenide 225. 227—230.  
 — Säureester 109. 110. 224.  
 — Salizylaldehyd 80. 85.  
 — Thioäther 160. 161.  
 — Verhalten gegen Äthylenkohlenwasserstoffe 224.  
 Zinntetrajodid, Phenyl-dimethylarsin 202.  
 — Schwefel 171.  
 Zirkonium, Azetylazeton-komplexsalz 241. 242.  
 — Brenzkatechin-komplexsalze 239.  
 — Koordinationszahl 14.  
 Zirkoniumchlorid, Benzoesäureester 396.  
 — Päonol 396.  
 — Phenol 396.  
 Zirkoniumchloridbenzoate 396.  
 Zirkoniumchloridphenolate 396.  
 Zirkoniumdoppeloxyalate 130. 131. 133.  
 Zitronensäureanhydrid, Farbreaktionen 288.  
 Zitronensäure, Borkomplexsalze 249.  
 Zörlignon siehe unter Cörlignon.  
 Zyan, Kupfer(I)chlorid 194.  
 Zyanamid, Quecksilberchlorid 194.  
 Zyanhalogenide, Metallsalze 194.  
 Zyanmethylnitrat 391.  
 Zyanursäureester, Quecksilberchlorid 194.  
 Zyanzimtsäureamid, Zyanzimtsäureäthylester 373.  
 Zykloazetale, Assoziation 326.  
 — Kaliumpolyjodid 53. 379.  
 Zyklohexadien, Halochromie 204.  
 Zyklohexan, Triphenylmethyl 378.  
 Zyklohexan-1,2-diole, Borsäure 49.  
 Zyklohexanon, Phenol 309. 327. 399.  
 Zyklohexanone, Ueberchlorsäure 63.  
 Zyklopentadien, Polymerisation 406.  
 Zyklopentanone, Basizitätsmessungen 82 ff.  
 Zystin, Aussalzung 148.

# Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen  
auf dem Gebiete der technisch-chemischen und  
physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

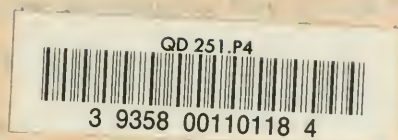
**Dr. B. M. Margosches,**

Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brunn.

- I. Band. **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von Professor Dr. J. Schmidt. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.45; geb. M. 5.85
- II. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Zinkes unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von Direktor Dip.-Ing. H. Nissensohn. Lex. 8°. 1907. geh. M. 4.60; geb. M. 7.—
- III. Band. **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von Professor Dr. W. Herz. Zweite vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 31 Abbildungen. Lex. 8°. 1923. geh. M. 10.—; geb. M. 12.40
- IV./V. Band. **Elektroanalytische Schnellmethoden.** Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von Professor Dr.-Ing. A. Fischer. Zweite neu bearbeitete Auflage. Von Prof. Dr. A. Schleicher. Mit 45 Abbildungen und 136 Tabellen. Lex. 8°. 1926. geh. M. 24.—; geb. M. 26.40
- VI. Band. **Die Untersuchung von Eisengallustinten.** Von Professor Dr. F. W. Hinrichsen. Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 5.10; geb. M. 7.50
- VII. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds.** Von Dr. L. Birckenbach. Lex. 8°. 1909. geh. M. 5.10; geb. M. 7.50
- VIII./IX. Band. **Methoden zur Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen.** Von Direktor Dr. Kurt Teichert. Zweite Auflage. Mit 66 Abbildungen und 43 Tabellen. Lex. 8°. 1927. geh. M. 30.—; geb. M. 32.10
- X. Band. **Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen.** Von Professor Dr. L. Moser. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.60; geb. M. 7.—
- XI./XII. Band. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** I. Allgemeiner Teil. Von Privatdozent Dr. Gertrud Woker. Lex. 8°. 1910. geh. M. 23.—; geb. M. 26.30
- XIII. Band. **Stand und Wege der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. Wilhelm Böttger. Lex. 8°. 1911. geh. M. 2.10; geb. M. 3.90

- XIV./XV. Band. **Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren.** Ceriterden, Yttererden, Zirkonerde und Thorerde, Titansäure, Niobsäure und Tantsäure. Von Prof. Dr. R. J. Meyer und Privatdoz. Dr. O. Hauser. Mit 14 Abbildungen und 31 Tabellen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 11.60; geb. M. 14.60
- XVI. Band. **Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts und ihre Trennung von den anderen Elementen.** Von Prof. Dr. H. Grossmann. Lex. 8°. 1913. geh. M. 5.80; geb. M. 7.80
- XVII./XVIII. Band. **Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns und ihre Trennung von den anderen Elementen.** Von Prof. Dr. H. Wölbling. Lex. 8°. 1914. geh. M. 15.20; geb. M. 17.60
- XIX./XX. Band. **Der Nachweis organischer Verbindungen.** Ausgewählte Reaktionen und Verfahren. Von Prof. Dr. L. Rosenthaler. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spektraltafel. Lex. 8°. 1923. geh. M. 39.60; geb. M. 42.60
- XXI./XXII. Band. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** Von Privatdozent Dr. Gertrud Woker. II. Spezieller Teil. Erste Abteilung: **Anorganische Katalysatoren.** Mit 13 Abbildungen. Lex. 8°. 1915. geh. M. 32.30; geb. M. 35.—
- XXIII./XXIV. Band. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** Von Privatdozent Dr. Gertrud Woker. II. Spezieller Teil. Zweite Abteilung: **Biologische Katalysatoren.** 1. Hälfte: **Hydrolisierende Fermente.** Mit 4 Abbildungen. Lex. 8°. 1924. geh. M. 22.80; geb. M. 25.20
- XXV. Band. **Die Jodzahlschnellmethode und die Überjodzähl der Fette.** Die Aktivierung des Jods durch Wasser. Von Prof. Dr. B. M. Margosches. Unter Mitwirkung von Ing. Dr. Ludwig Friedmann und Ing. Lisbeth Herrmann-Wolf. Mit 31 Abbildungen. Lex. 8°. 1927. geh. M. 16.20; geb. M. 17.70
- Demnächst werden erscheinen:
- XXVI./XXVII. Band. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** Von Privatdozent Dr. Gertrud Woker. II. Spezieller Teil. Zweite Abteilung: **Biologische Katalysatoren.** 2. Hälfte: **Die Zymasen (Gärungsenzyme).**
- XXVIII./XXIX. Band. **Die analytische Chemie der Säuren des Schwefels.** Von Prof. Dr. A. Kurtenacker.
- XXX./XXXI. Band. **Die Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs.** Von Dr. B. Glassmann.
- XXXII. Band. **Die Methode zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl und ihre Modifikationen.** Von Prof. Dr. B. M. Margosches.





CHEM

QD251  
P4

Pfeiffer, Paul 1875-  
Organische molekülverbindungen, von  
dr. Paul Pfeiffer. 2., neu bearb. Aufl.  
Mit 4 figuren. Stuttgart, F. Enke,  
1927.  
xvii, 470 p. diagsr. 25 cm. (Added  
t. p.: Chemie in einzeldarstellungen,  
brag. von J. Schmidt. xi bd.)

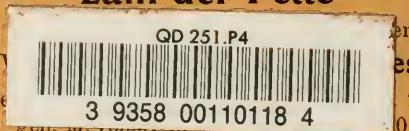
110118

CHEM



Neuerscheinungen:

## **Die Jodzahl Schnellmethode und die Überjodzahl der Fette**



Mit 31 Ta

er  
es  
227 Seiten  
10

(Die chemische Analyse, herausgegeben von Prof. Dr. B. M. Margosches, Brunn, XXV. Band)

---

## **Elektroanalytische Schnellmethoden**

Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode

Von Prof. Dr. **A. Schleicher**

Privatdozent an der Technischen Hochschule Aachen

**Zweite, neubearbeitete und vermehrte Auflage**

In erster Auflage herausgegeben von Prof. Dr.-Ing. **A. Fischer** †

Mit 45 Abbildungen und 136 Tabellen. Lex. 8°. 1926. 430 Seiten  
geh. M. 24.—; in Leinw. geb. M. 26.40. Buchkarten hierzu

(Die chemische Analyse, herausgegeben von B. M. Margosches. IV./V. Band)

---

## **Methoden zur Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen**

Von Dr. **Kurt Teichert**

Landesökonomierat, Direktor der Staatlichen Milchwirtschaftlichen  
Lehr- und Forschungsanstalt zu Wangen im Allgäu

**Zweite, neubearbeitete Auflage**

Mit 66 Abbildungen und 43 Tabellen. Lex. 8°. 1927. XV und 453 Seiten  
geh. M. 30.—; in Leinw. geb. M. 32.10

(Die chemische Analyse, herausgegeben von Prof. Dr. B. M. Margosches, Brunn, VIII./IX. Band)

---

## **Die Herstellung des Brotes und die Triebmittel im Bäckereigewerbe**

Preßhefe, Triebsalze (Backpulver), Triebmalze

Von Dr. phil. **Alfred Hasterlik**

Ober-Regierungs-Chemiker am Staatlichen Untersuchungsamt  
für Nahrungs- und Genußmittel zu München

Mit 53 Abbildungen. Lex. 8°. 1927. X und 245 Seiten  
geh. M. 15.—; in Leinw. geb. M. 16.50

---

## **Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation**

Von Dr.-Ing. **Walther Herzog**

Mit 2 Textabbildungen. Lex. 8°. 1926. IV und 170 Seiten. geh. M. 10.—  
(Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge  
Band XXIX)